

冶金研究



METALLURGY RESEARCH

(2006年)

主 编 朱鸿民

副主编 包燕平 李京社

冶金工业出版社

中国标准出版社

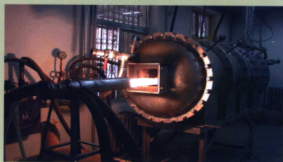


冶金研究

METALLURGY RESEARCH



连铸热模拟实验机



多功能燃烧炉

(北京科技大学冶金与生态工程学院实验技术中心设备)

ISBN 7-5024-3981-1



9 787502 439811 >

销售分类建议: 冶金工程

ISBN 7-5024-3981-1

TF · 663 定价 80.00 元

冶金研究

(2006 年)

主 编 朱鸿民

副主编 包燕平 李京社

北 京

冶金工业出版社

2006

内 容 提 要

本书收录了冶金方面的学术论文 103 篇,内容涉及钢铁冶金、有色金属冶金、冶金物理化学、冶金生态等专业;重点对炼铁原料与工艺优化、连铸工艺及质量控制、钢中合金元素行为、冶金物流管理、冶金安全等问题进行了深入探讨;所选论文内容均为近一两年科研项目和科研成果的总结。

本书可供冶金、环保、能源、管理等领域的科研、生产、教学人员学习参考。

图书在版编目(CIP)数据

冶金研究. 2006 年/朱鸿民主编. —北京:冶金工业出版社, 2006. 4

ISBN 7-5024-3981-1

I. 冶… II. 朱… III. 冶金—文集 IV. TF-53

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2006)第 014686 号

出版人 曹胜利(北京沙滩嵩祝院北巷 39 号,邮编 100009)

责任编辑 刘小峰 于光 美术编辑 李心

责任校对 刘倩 李文彦 责任印制 牛晓波

北京百善印刷厂印刷;冶金工业出版社发行;各地新华书店经销

2006 年 4 月第 1 版, 2006 年 4 月第 1 次印刷

210mm×297mm; 24.25 印张; 841 千字; 373 页; 1—1500 册

80.00 元

冶金工业出版社发行部 电话:(010)64044283 传真:(010)64027893

冶金书店 地址:北京东四西大街 46 号(100711) 电话:(010)65289081

(本社图书如有印装质量问题,本社发行部负责退换)

《冶金研究》编委会名单

主 编 朱鸿民

副主编 包燕平 李京社

委 员 (按姓氏笔画排序)

王新华 王福明 包燕平 邢献然

朱鸿民 苍大强 李京社 杨天钧

吴胜利 张建良 梅建军

前 言

金属作为重要的基础原材料,在社会发展和人民生活中发挥着举足轻重的作用。尽管面临着其他材料的竞争,由于金属材料在资源储量、生产成本、回收再使用率和良好的综合性能等方面所具有的明显优势,在可以预见的将来,金属材料在材料工业中占据的统治地位不会改变。

冶金工业是国民经济发展的基础产业,二十多年来我国冶金工业取得了令人瞩目的成就,已发展成为世界第一产钢大国和重要的有色金属生产大国。可以预计,今后10~20年是中国冶金工业更快发展、整体实现现代化、走在世界前列的重要时期。为实现这一目标,冶金高等学校应该在人才培养和科学研究方面做出重要的贡献。

北京科技大学冶金学科是国内历史最悠久的冶金学科,渊源于1895年伊始的北洋大学矿冶系。1952年全国高校院系调整时,北洋大学、唐山交通大学、西北工学院等5所高校的矿冶学科组建成北京钢铁学院(1988年改名为北京科技大学)并设立冶金系。冶金学科是北京科技大学的优势特色学科,师资雄厚,治学严谨,与冶金工业联系密切,半个世纪以来培养了大批高质量毕业生,获得了大批重要科学研究成果,为冶金工业的发展和冶金科技进步做出了重要的贡献,在国内外享有很高声誉。

2002年4月值北京科技大学建校50周年之际,北京科技大学发起举办了第一届“冶金工程科学论坛”,并对会议中发表的部分学术论文进行收录整理,由冶金工业出版社出版了《冶金研究》(2002)一书,受到了国内企业、院校、广大科技人员和冶金专业师生的欢迎。同年,北京科技大学还决定今后每年4月下旬都将定期举办“冶金工程科学论坛”,并对论坛上发表的学术论文进行整理,编辑出版《冶金研究》一书,以增强冶金学术交流,促进冶金科技发展,同时作为北京科技大学校庆的纪念。

“冶金工程科学论坛”学术报告范围包括冶金物理化学、钢铁冶金、有色金属冶金、冶金能源技术、冶金环境保护等领域的科学研究成果、新工艺、新技术、新产品等,欢迎国内冶金院校和企业的广大科技工作者踊跃投稿,共同办好“冶金工程科学论坛”。

为容纳更多的冶金前沿信息和冶金科研成果,更全面地反映冶金先进工艺和技术进步,并更好地保证文章的学术水平,《冶金研究》设立了编委会;编委会负责文章的组织、审定等工作。为便于读者查阅,在目录中对文章进行了粗略的分类。希望《冶金研究》能为广大冶金工作者提供更多的信息,为推动冶金技术进步,为推动技术创新,提供有益的参考。

编者
2006年3月6日

目 录

炼铁原料与炼铁

| | |
|---|----|
| 烧结过程中 MgO 行为的试验研究(吴胜利 张作程 陈 泽 等) | 1 |
| 温度对烧结脱硫影响的实验研究(刘凤娟 苍大强 李春增 等) | 5 |
| 烧结布料均匀状态评价方法的研究(周 卫 张宗旺 赵晓骏 等) | 8 |
| 莱钢低硅烧结技术生产实践及发展(裴春亭 杨世山 牛福成) | 12 |
| 高配比烧结矿高炉炉料结构的优化(王高峰 刘志敏 杨世山) | 16 |
| 鞍钢弓长岭球团矿配料结构优化研究(刘宏泉 孔令坛 梁德兰) | 20 |
| 高炉内球团矿的高温反应性研究(吴胜利 田筠清 许海法) | 24 |
| 新钢焦化炼焦配煤工艺优化(熊国兰 吴 铿 程兆源 等) | 28 |
| 高产能高炉内物质流变化的解析及鼓风参数匹配技术的探讨(吴胜利 呼晓明 陈 辉) | 31 |
| 邢钢纯高炉煤气提高风温的工业试验(郭保善 苍大强 宗燕兵) | 36 |
| 炉渣性能对高炉低硅冶炼的影响研究(赵 霞 张建良 宋建成 等) | 39 |
| 高炉风口循环区内煤粉燃烧率的研究(王保军 张建良 高征彪 等) | 43 |
| 南钢 4 号高炉炉役后期的操作与维护(常 健 朱俊虹 郭 豪) | 48 |
| 南(昌)钢 4 号无料钟高炉多环布料实践(万淑霞 杨世山 经文波) | 51 |
| 邢钢 2 号高炉冷却水温差检测系统的开发与应用(马保良 左海滨) | 56 |
| 埋纯铜管铸铜冷却壁传热性能研究(吴秋峰 程素森) | 60 |
| 高炉铜冷却壁圆孔形与扁孔形水冷通道换热能力的比较(郑安阳 宗燕兵 苍大强 等) | 63 |
| 新(余)钢铁水预处理脱硫工艺优化与生产实践(李京军 刘志敏 杨世山 等) | 67 |

炼钢、精炼与连铸

| | |
|--|-----|
| 南钢转炉炼钢过程温度优化研究(卢新春 常 健 刘 青) | 70 |
| 邢钢 ML08Al 炼钢工艺研究(薛正学 钟保军 马富平 等) | 74 |
| 集束氧枪射流特性的数值模拟(张 贵 朱 荣 韩丽辉 等) | 78 |
| 集束油氧枪实验研究(张红兵 朱 荣 王振雷) | 81 |
| 100 t 钢包底吹氩试验研究(朱经涛 谢翠红 王剑斌 等) | 84 |
| 天津钢管公司 150 t 钢包底吹氩水模型试验(温德松 张 露 王振祥 等) | 87 |
| 转炉出钢合成渣脱硫的应用研究(吴绍杰 陈伟庆) | 90 |
| LF 精炼过程完全自动化(于洪波 李 晶) | 93 |
| 板坯连铸中间包流场数值模拟(王 霞 包燕平 金友林) | 97 |
| 优化中间包结构提高方坯质量(陈付振 包燕平 岳 峰 等) | 103 |
| 四流中间包水模优化实验(阮小江 李京社 王剑斌 等) | 107 |
| 新钢板坯中间包采用控流槽的水模拟实验(夏文勇 赖朝彬 刘建华 等) | 110 |
| 石钢中间包流场数学模拟及物理模拟的研究(刘志国 苍大强 刘卫华 等) | 114 |
| 大方坯连铸结晶器内钢水的冲击深度与液面波动(王维雄 张家泉 董进明 等) | 118 |
| 旋流水口对结晶器流场影响的数值模拟(陈艳燕 范玉妹 张炯明) | 122 |
| 新钢板坯结晶器黏结漏钢的探讨(廖 鹏 刘 青 赖朝彬) | 126 |

| | |
|--|-----|
| 矩形坯连铸结晶器温度场的数值模拟(白居冰 刘 青 丁秀中) | 131 |
| 板坯连铸结晶器漏钢预报系统浅析(吴国庆 张家泉 江中决 等) | 134 |
| 正交表试验设计在板坯连铸结晶器内钢液流场模拟中的应用(黄 琦 魏雪晴 李士琦 等) | 137 |
| 结晶器内置式电磁搅拌器空载磁场特性分析(王 坤 张海宁 王新华 等) | 141 |
| 180 mm ² 方坯内置式结晶器电磁搅拌的数值模拟(陈 峰 陈伟庆 李国忠 等) | 145 |
| 拉速和比水量对连铸小方坯冶金长度的影响(钱宏智 张家泉 魏 军 等) | 149 |
| 新钢板坯连铸二冷分析研究(李明发 张炯明) | 153 |
| 连铸小方坯二冷控制参数优化与应用(王东柱 张家泉 顾兴钧 等) | 157 |
| 马钢异形坯连铸机二冷制度的优化(陈高兴 刘建华 包燕平 等) | 161 |
| CSP 薄板坯连铸机液芯压下对比试验研究(阳 军 苏 亮 田乃媛 等) | 165 |
| 浇铸过热度对轴承钢 GCr15 宏观碳偏析的影响(孙红英 成国光) | 169 |
| 连铸坯不同凝固区域宏观偏析的研究(曹 涛 张炯明 王新华 等) | 173 |
| 薄板坯生产深冲钢中洁净度研究(张彦欣 张炯明 王新华 等) | 177 |
| 邯钢 CSP 薄板坯钢中氮化物的研究(张 文 吝章国 张 梅 等) | 181 |
| 连铸板坯夹杂物的综合评定(任翠英 张家泉 韩乃川 等) | 186 |
| 国内外含硫结构钢中硫化物形态的对比(简 龙 陈伟庆 惠 荣 等) | 190 |
| 硫含量对中碳钢高温力学性能的影响(秦 哲 严国安 孙彦辉 等) | 193 |
| 唐钢低碳铝镇静钢硅含量的控制研究(李 云 李 静 李 宏 等) | 196 |
| 微合金高强度钢中的纳米铁碳析出物(吴华杰 傅 杰 刘阳泰) | 199 |
| 含铌易切削非调质钢 YF45VNb 性能的研究(薛立秋 朱 荣 梁立群 等) | 203 |
| 20CrMnTi(H) 钢横向高温延塑性的研究(武中防 李 宏 王恭亮 等) | 205 |
| 轴承钢中钙铝酸盐夹杂物行为研究(石超民 缪新德 于春梅 等) | 209 |
| 国内外弹簧钢洁净度研究(李 奇 许中波 王海涛) | 213 |
| CaO-MnO-SiO ₂ -Al ₂ O ₃ 四元系夹杂物熔化性温度的计算(金利玲 王海涛 许中波 等) | 217 |
| 螺旋辊控冷轧制的组织结构与性能研究(姜平达 苍大强 宗燕兵) | 221 |
| Cr12 型模具钢氧化法冶炼新工艺(陈三芽 朱 荣 梁立群) | 224 |
| 超声波导入方式对金属凝固组织的影响(李 杰 陈伟庆) | 227 |
| 电处理对工业纯铝凝固组织的影响(崔 衡 李玲珍 宗燕兵 等) | 230 |
| 直流电场对铝合金定向凝固过程的影响(章 俊 李玲珍 宗燕兵 等) | 233 |
| 电脉冲孕育处理对 Al-18%Si 凝固过程及组织的影响(刘 波 王静松 于文涛 等) | 237 |
| 电脉冲孕育处理时间对 Sn-15%Pb 合金凝固组织的影响(于文涛 王静松 唐培新 等) | 241 |
| 硅含量对 Fe-Si 合金电脉冲孕育处理效果的影响(唐培新 王静松 刘 波 等) | 245 |

冶金流程

| | |
|---|-----|
| 宣钢取消混铁炉可行性分析(吕冬瑞 田乃媛 李相臣) | 249 |
| 喷吹法和搅拌法铁水脱硫工艺生产成本的综合评估(姜晓东 徐安军 田乃媛 等) | 252 |
| 超大型钢厂转炉公称容量优化选择(张 锦 张龙强 田乃媛 等) | 256 |
| 中厚板加热炉生产能力的解析(张志宏 刘 青 赖朝彬) | 260 |

有色金属冶金

| | |
|--|-----|
| 超细及纳米硬质合金中碳含量的变化及对组织性能的影响(张梅琳 朱世根 朱守星) | 263 |
| 用氧气直接氧化锰的水解物制备化学二氧化锰(邹 兴 侯丽娟 鄧洁娟) | 267 |
| 用硫酸锰溶液直接制备四氧化三锰反应机理的研究(陈德胜 邹 兴 侯丽娟) | 270 |

| | |
|--|-----|
| 镁及镁合金中夹杂的分析及其提纯方法(朱 骏 薛济来) | 274 |
| 采用真空薄带速凝工艺研制低钴贮氢合金(张树雄 宋 波 毛璟红 等) | 279 |
| 铬盐清洁新工艺中富铁渣用作脱硫剂的研究(杨文刚 张 梅 王习东 等) | 283 |
| 偏钒酸铵热分解机构的研究(张 梅 林 勤 徐爱菊 等) | 286 |
| TiO ₂ 纳米流体的导热系数测定(金 翼 苍大强 宗燕兵 等) | 290 |
| WSi ₂ 基陶瓷材料的研究(韩欢庆 卢惠民 邱定蕃) | 293 |
| 电化学方法制备钕铁合金的探讨(赵进宝 郭兴敏) | 296 |
| NaCl-2CsCl 熔盐体系中 NdCl ₃ 阴极过程(肖赛君 焦树强 朱鸿民) | 299 |
| 液相还原制备纳米 NbN 粉末(张威峰 马春红 杨 梅 等) | 301 |
| 纳米钼粉的制备及其晶体结构(马春红 张威峰 杨 梅 等) | 304 |
| 太空反射绝热涂料在高温下保温机理的研究(曾光远 郭汉杰 姜碧涛) | 307 |

冶金生态

| | |
|---|-----|
| 钢铁企业水系统集成研究(刘 建 苍大强 李素芹 等) | 311 |
| 电磁处理热轧废水技术研究(张雪峰 牛永红 苍大强 等) | 314 |
| 固定化活细胞工艺处理焦化废水试验研究(鲁晓娟 苍大强 王庆旺 等) | 317 |
| 复合电化学法预处理焦化废水试验研究(姜军芳 苍大强 刘凤娟) | 320 |
| 高温下固体颗粒层过滤除尘技术的实验室研究(秦红霞 宗燕兵 何 鹏 等) | 322 |
| 压力损失对颗粒床除尘的影响研究(何 鹏 宗燕兵 秦红霞 等) | 325 |
| 南钢高炉煤气布袋除尘工艺应用实践(苍大强 黄永强 邓小明 等) | 328 |
| 邢钢转炉污泥再资源化的试验研究(李 鑫 王灿国 孙汉勇 等) | 331 |
| 换向方式对蓄热式加热炉的影响分析(章伟成 张武军) | 335 |
| 烟道内导流板的优化设计(张少华 程树森) | 338 |
| 氧气高炉—联合循环发电的研究(刘 佳 张建良 赵志星 等) | 343 |
| 钢铁行业铁素生态化代谢途径(唐 卓 苍大强 宗燕兵 等) | 348 |
| 生态钢铁工业发展方法研究(但智钢 苍大强 宗燕兵 等) | 351 |
| 生态工业技术评价指标体系在钢铁行业中的应用(杨 明 苍大强 宗燕兵 等) | 354 |
| 脲酶抑制剂的作用机理与效应(李 彬 郑福丽 石元亮) | 357 |
| 冶金企业 B/S 模式管理信息系统的网络安全(张广彬 苍大强 宗燕兵 等) | 360 |
| 新疆钢铁工业发展的优势和制约因素探讨(郝经纬 张汉东 陈 煜 等) | 363 |
| 石灰石最佳煅烧条件的研究(孟金霞 陈伟庆) | 367 |
| 红柱石合成莫来石结构的研究(宋 文 康华荣 张 玲 等) | 371 |

烧结过程中 MgO 行为的试验研究

吴胜利 张作程 陈 泽 董亚峰 余晓波

(北京科技大学)

摘 要: 长期以来,人们对 MgO 在烧结矿中的作用给予了积极评价。但是随着烧结矿中 SiO_2 含量的降低, MgO 在烧结矿中的负面作用逐渐显现。本文通过试验研究 MgO 对烧结固相结强度、液相结强度以及液相生成状况的影响规律,对烧结过程中 MgO 的行为进行了深入考察。研究表明, MgO 对液相结强度的影响具有两面性,但它会阻碍固相反应的进行,且会抑制烧结液相的形成和流动。

关键词: 铁矿粉 烧结 MgO 固相反应 液相生成

The Experimental Study on the Behavior of MgO in the Sintering

Wu Shengli Zhang Zuocheng Chen Ze Dong Yafeng Yu Xiaobo

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: For a long time, an active estimate was given to the effect of MgO in the sintering. As the lower content of SiO_2 in the sintering, the negative action of MgO in the sintering gradually appeared. On the basis of studying the orderliness of solid-phase concretion intensification, liquid phase concretion intensification and liquid creating what the action of MgO was in the sintering in laboratory, the action of the MgO was studied in the sintering process deeply. The study indicated: the effect of MgO worked for the liquid phase concretion intensification had two-sidedness; MgO blocked the process of solid phase reaction and bated the forming and flowing of sintering liquid phase.

Keywords: iron ore sinter MgO solid reaction liquid creating

1 引言

国内多数高炉都使用高碱度烧结矿配加酸性球团矿或天然块矿的复合型炉料结构,烧结矿的使用比例在 70% 以上,故烧结矿的产、质量对钢铁企业的生产有举足轻重的影响。

20 世纪 50 年代,当时生产的烧结矿属于自熔性烧结矿,由于其冶金性能差,人们开始把白云石加到烧结料中,研究和生产含 MgO 的烧结矿。到了 70 年代,含 MgO 的烧结矿在我国逐渐发展起来^[1]。进入 80 年代后,我国在开始生产高碱度烧结矿的同时,依然重视 MgO 在烧结矿中的正面效果,对改善高碱度烧结矿的自然粉化起到了重要作用^[2]。

另外,在高炉炼铁过程中,为了改善炉渣性能,需要入炉原料中含有一定的 MgO 。因为我国高炉炉料结构中烧结矿的比例高,加之 MgO 在烧结矿中的上述正面效果,所以长期以来烧结矿中的 MgO 含量维持在较高水平。

但是,90 年代以后,随着高炉精料技术的发展,烧结矿的含铁品位不断提高,烧结矿中的 SiO_2 含量逐渐降低到 5% 或以下水平^[3]。笔者认为,在这样的条件

下,应当重新审视烧结矿中 MgO 的作用。事实上,高品位、低 SiO_2 烧结矿的固结强度不足的问题已经显现,而昔日的软熔性能差、易自然粉化的情况,已随着烧结矿 SiO_2 含量的降低而得到明显改善。另外,笔者之一曾在国内相关学术会议上多次提出,在新的精料技术条件下, MgO 在烧结矿中的负面影响已成事实,应该考虑如何降低 MgO 对烧结矿固结强度的影响,并考虑在球团矿中加入 MgO 或者以其他方式确保高炉造渣所需的适宜 MgO 含量,即:高炉炼铁过程合理的 MgO 配置问题已成为钢铁企业亟待解决的研究课题。

本文主要针对 MgO 在烧结过程中的行为进行深入研究,明确在高品位、低 SiO_2 烧结矿中 MgO 影响烧结固相反应、液相生成以及固结成矿的内在机理,以正确评价 MgO 在烧结过程中的作用,为钢铁企业根据其原料条件确定烧结矿中适宜的 MgO 含量水平,以及为在整个高炉炼铁工艺过程中合理配置 MgO 提供理论基础和技术依据。

2 试验方法

MgO 在烧结过程中的行为,可以通过试验研究含

MgO的烧结原料在烧结过程中的固相固结强度、液相固结强度以及液相生成状况等予以把握。

本文应用微型烧结方法,试验研究了 MgO 对烧结固相固结强度、液相固结强度以及液相生成状况的影响规律。微型烧结法所用的主要设备包括微型烧结装置、压样装置和抗压强度检测装置等^[4]。

本试验所用的烧结原料来源于国内某大型钢铁企业,其主要的化学成分列于表1。

表1 试验用混匀矿以及碱性熔剂的化学成分(%)

| 原 料 | TFe | SiO ₂ | CaO | Al ₂ O ₃ | MgO | P | S | 烧损 |
|--------|-------|------------------|-------|--------------------------------|-------|------|-------|------|
| 混匀矿 | 61.78 | 3.67 | 0.74 | 1.39 | 0.23 | 0.13 | 0.015 | 4.52 |
| MgO 试剂 | | | 0.01 | | 98.00 | | | 1.01 |
| CaO 试剂 | 0.01 | | 98.00 | | | | 0.01 | 1.23 |

3 MgO 对烧结固相反应的影响

烧结固相反应主要是在液相还没有充分生成之前,相互接触的某些组分之间,在固体状态下发生接触反应,生成新的化合物等,且铁氧化物也会发生再结晶和晶体长大^[5],这些固相反应的结果可以使得散状料固结成块。本文通过烧结混匀矿来研究 MgO 对试样固相固结反应的影响规律。由于其是各种高品位铁矿粉的组合,脉石含量很少,基本上可以忽略液相的生成。

在烧结混匀矿条件下,首先考察了不外加 MgO 的情况,然后通过配加 MgO 试剂考察了不同 MgO 含量下的情况。MgO 含量的改变对混匀矿固相固结反应的影响,可以通过试样的固相固结强度变化来反映。在本试验中,则是由不同试样的烧结后抗压强度来表示。本试验在三个温度水平下进行了研究,其试验结果的比较见图1。图中不添加任何 MgO 试剂的标为“自然”(下同)。

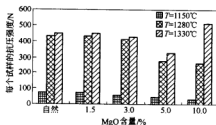


图1 混匀矿固相固结强度随试样 MgO 含量的变化

由以上结果可知:

(1) 随着 MgO 含量的升高,烧结混匀矿在 1280℃ 及以下温度时,其固相反应后试样的固结强度下降。分析认为,由于温度较低,MgO 不能有效地参与物理化学反应,再加上固相反应本身进行的就比较慢,故 MgO 的正面作用的发挥受到限制。相反,由于未反应

的 MgO 颗粒阻碍了铁矿粉颗粒之间连晶以及新化合物生成等反应的发展,因此出现了试样固结强度下降的现象。

(2) 当试验温度达到 1330℃ 时,烧结混匀矿固相反应后,试样固结强度呈一个随 MgO 含量升高而先下降后升高的趋势。分析认为,在 1330℃ 的高温下,固相反应进行得较充分,生成了一定量的磁铁矿,当 MgO 含量达到一定程度时,MgO 稳定磁铁矿的作用开始显现,且在 MgO 含量为 10% 时,还可以生成镁橄榄石等低熔点物质,部分填充在铁矿物之间,直接成为胶结相,提高了试样的强度,再加上磁铁矿的连晶能力比赤铁矿强,所以在 1330℃ 下,当 MgO 含量达到一定程度后试样强度会升高。

应当指出,烧结矿中的 MgO 含量一般不会超过 4%,因此在这一 MgO 含量范围内,MgO 的存在将在一定程度上阻碍烧结过程的固相反应,从而对烧结矿的固相固结强度产生负面影响。

4 MgO 对烧结液相固结强度的影响

在本试验中,烧结混合料是在混匀矿基础上配加熔剂,使其二元碱度达到 2.0。在使用这样的烧结混合料的条件下,采用上述试验方法,考察 MgO 含量变化对试样固结强度的影响规律。试验结果如图2所示。

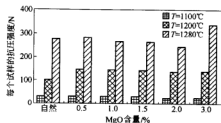


图2 不同 MgO 含量的、二元碱度 2.0 的烧结混合料的固结强度比较

由以上结果可知:

(1) 当试验温度在 1100℃ 时,随着试样 MgO 含量在 0~3% 范围内逐步增加,在 1% MgO 含量处有一个固结强度的最高点,但总体上看固结强度呈下降趋势。

(2) 当试验温度在 1200℃ 时,当试样中的 MgO 含量在 0~3% 范围内逐步增加时,在其含量 0.5% 附近有一个固结强度的最高点,随后固结强度呈下降趋势。

(3) 当试验温度在 1280℃ 时,随着 MgO 含量的增加,试样的固结强度基本呈现“先降低后升高”的趋势,其转折点在 MgO 含量为 2% 附近。另外,相对固结强度的下降幅度而言,升高的幅度大得多。

分析认为,当烧结混合料中含有较高的 CaO 之后,由于液相的生成,以及正硅酸钙(2CaO·SiO₂, 简记



为 C_2S 的出现,影响试样液相凝固的因素复杂化,导致 MgO 的影响也不再是单调的了。这是因为 MgO 属于高熔点物质,它的存在会影响液相的生成;而 MgO 同时又具有能够阻止 C_2S 相变的正面作用。

在 MgO 含量很低时,它对液相生成的影响较小,而抑制 C_2S 相变的作用相对大,因此有利于改善试样的液相凝固强度;随后,当 MgO 含量继续升高时,它的高熔点特征表现相对强烈,使得黏结相熔化温度上升,在温度一定时,相对减少了液相数量,而抑制 C_2S 相变的作用相对变小,从而影响试样的液相凝固强度;当温度较高时,含 CaO 较多的烧结混合料将出现较多的正硅酸钙,其在冷却过程中会发生 $\beta-C_2S$ 向 $\gamma-C_2S$ 转变的相变反应,这个过程将有 10% 的体积膨胀,从而导致凝固强度的下降。而 MgO 可以固溶于 $\beta-C_2S$ 中,有稳定 $\beta-C_2S$ 的作用, C_2S 的相变受到抑制,从而可以改善试样的液相凝固强度。本试验中 1280℃ 时的高 MgO 试样的液相凝固强度明显上升就是这个原因所致。

由此可见, MgO 对烧结液相凝固强度的影响有两面性,当液相不足是主要矛盾时, MgO 的负面影响起主要作用;而当正硅酸钙相变是凝固强度的限制性环节时, MgO 则可以发挥其正面作用。

另外,与纯固相反应的图 1 情况相比,在相同的 MgO 含量下,配入 CaO 后试样的凝固强度下降。分析认为,除了正硅酸钙存在的原因之外,主要还是因为添加碱性熔剂后可以生成低熔点化合物,而液相凝固比固相凝固强度要弱,同时液相的生成也会阻断固相凝固,故引起试样凝固强度的降低。

5 MgO 对烧结液相生成的影响

烧结过程中,一些低熔点物质在高温作用下熔化成液态物质,在冷却过程中,液体物质凝固而成为那些尚未熔化和溶入液相的颗粒的坚固连接桥。因此,液相生成是烧结矿固结的基础,液态物质的数量直接关系到烧结混合料的固结状况。

本文通过测定烧结混匀矿的有效液相的形成温度以及液相流动性,考察了试样中 MgO 含量对烧结液相生成的影响规律。试验方法基于铁粉烧结基础特性中液相流动性测定方法^[4]。不同 MgO 含量下烧结混匀矿的有效液相开始形成温度见图 3,而不同温度下烧结混匀矿的液相流动性指数随 MgO 含量变化的特征示于图 4。

由以上试验结果可以看出,随着试样中 MgO 含量的升高,有效液相开始形成温度明显升高,且烧结液相流动性逐渐降低。分析认为,由于 MgO 属于高熔点物质,在烧结温度一定时,随着 MgO 配加量的增加,烧结液相的形成温度必然升高,液相黏度增大,流动性降低。因为烧结过程中烧结原料并不是全部熔化后再凝固,而是部分原料熔化后靠其流动将未熔化的原料黏

结成一体,所以烧结液相生成和流动的状况将对烧结矿凝固强度产生重要影响。由此可见,烧结矿中 MgO 含量的增加会导致烧结液相生成和流动状况变差,而 MgO 的这一烧结行为,正是它影响烧结矿冷态强度的关键。

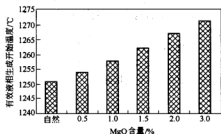


图 3 不同 MgO 含量下混匀矿的有效液相开始形成温度

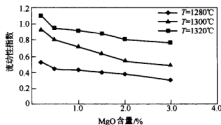


图 4 混匀矿的液相流动性指数随 MgO 含量变化的特征

当烧结原料中使用的铁粉粉的液相流动性不足时,过多配加 MgO 将会突显它的负面影响,导致烧结矿冷态强度下降,烧结矿粒度组成变差,平均粒度减小,5~10 mm 的小粒度烧结矿量升高。但是在烧结原料的液相流动性较高的情况下, MgO 的这一负面影响将减小。因此,在评价 MgO 在烧结过程中的作用时,应根据具体情况予以正确的分析和判断。

应当指出,在当今生产高品位、低 SiO_2 烧结矿的情况下,特别是进口矿使用比例较高时,烧结液相生成条件较苛刻,此时不宜过多提高烧结矿的 MgO 含量,以避免影响烧结矿的强度和粒度组成等指标。

6 结论

通过对 MgO 在烧结过程中行为的试验研究,可以归纳得到如下认知:

(1) 在铁粉烧结工艺条件下,烧结原料中配加 MgO 时, MgO 颗粒将会阻碍铁粉颗粒之间的连晶以及新化合物生成反应的发展。 MgO 的这一影响固相反应的行为导致了烧结矿的固相凝固强度的下降。

(2) MgO 对烧结原料液相固结的影响具有两面性,它的高熔点特征将会使得液相固结减弱,而它易固溶于 $\beta\text{-Ca}_2\text{S}$ 中使其稳定的作用,可以抑制烧结矿的粉化,从而可以改善固结强度。

(3) 随着烧结矿中 MgO 含量的增加,烧结有效液相形成温度明显上升,烧结液相流动性降低。MgO 的这一烧结行为,是影响烧结矿强度和粒度组成的本质问题所在。

(4) 在进口矿使用比例较高条件下生产高品位、低 SiO_2 烧结矿时,应注意控制烧结矿中的 MgO 含量,以改善烧结矿的产、质量指标。

参考文献

- 1 毛学庆,译.白云石对烧结矿性能的影响.烧结球团,1982,(3)
- 2 胡桂生,谭福华,冯志坚.包钢烧结矿适宜 MgO 含量工业试验总结.包钢科技,1996,(3)
- 3 余永富,段其福.降硅提铁对我国钢铁工业发展的重要意义.矿冶工程,2002,(9)
- 4 吴胜利,杜建新,马洪斌,张作程,陈辉.铁矿粉烧结液相流动特性.北京科技大学学报,2002,24(3):254~257
- 5 王筱留,主编.钢铁冶金学(炼铁部分).第2版.北京:冶金工业出版社,2000

温度对烧结脱硫影响的实验研究

刘凤娟¹ 苍大强¹ 李春增² 姜军芳¹

(1 北京科技大学 2 石家庄钢铁有限公司)

摘 要: 用烧结饼微型试验法研究了温度对烧结过程脱硫的影响。在电阻炉中焙烧烧结小饼, 采用化学方法对烧结饼进行分析, 结果表明温度对烧结过程的脱硫有显著影响, 合适的烧结温度可以使烧结料中 70% 以上的硫固化在烧结矿中, 大大减少烧结废气中 SO_2 排放量。在此基础上提出了烧结过程进行固硫控制的想法和建议。

关键词: 烧结 脱硫 温度

Experimental Study on the Temperature Effect on the Desulfurization in Sintering

Liu Fengjuan¹ Cang Daqiang¹ Li Chunzeng² Lou Junfang¹

(1 University of Science and Technology Beijing 2 Shijiazhuang Iron and Steel Liability Co., Ltd.)

Abstract: Temperature effect on the desulfurization of sintering process is investigated by mini-sintering test. The boosted batch agglomerations with resistance furnace are analyzed with chemical methods. The results show that the desulfurization is affected dramatically by the sintering temperature, and over 70% sulfur remains in the sinter with the ideal temperature, while SO_2 of emitted exhaust gas is reduced efficiently. Based on these results, some ideas and suggestions are presented on the fixing sulfur of sinter process.

Keywords: sintering desulfurization temperature

1 引言

SO_2 与工业粉尘、烟尘并列为三大污染物。1995 年我国二氧化硫排放总量为 2370 万 t, 达到最高水平, 居世界第一位, SO_2 污染使我国近三分之一国土面积出现酸雨, 成为世界三大酸雨地区之一^[1]。大气中 SO_2 污染主要由燃煤、石油燃烧和烧结过程外排的含 SO_2 烟气造成的。生产烧结矿所使用的原、燃料含有的硫在烧结过程中约有 90% 呈 SO_2 状态脱出。我国大部分烧结厂未采取烟气脱硫措施, 用高烟囱稀释扩散的方法直接排入大气。烧结生产过程中原燃料中大部分的硫以气态 SO_2 形式随机头废气排除, 严重污染空气, 危害生物和人体健康, 因此烧结过程排放的二氧化硫日益引起人们的重视。

目前对烧结烟气 SO_2 排放的控制方法^[2]主要有低硫原料配入法、高烟囱扩散稀释法、烟气脱硫法等。国家标准对大气污染物控制实行的是浓度和排放总量必须同时达标, 因此, 高烟囱排放法在我国受到限制; 低硫原料配入法由于对原料含硫要求严格, 使原料来源受到了一定的限制; 烟气脱硫法是控制烧结烟气中 SO_2 污染最有效的方法, 但基建投资和日常运行费用高。因此在烧结过程进行固硫, 从过程上控制污染, 对

控制 SO_2 排放有重要意义。本文采用烧结饼微型试验方法在这方面做了一些探索性研究。

2 实验方法

采用烧结生产用料和化学试剂压制成小饼, 在电炉中焙烧成烧结小饼。将铁精矿、生石灰、白云灰和硫化亚铁研磨至 0.9 mm 以下, 焦粉研磨至 1.6 mm 以下, 实验用铁精矿粉为首钢烧结生产所用精矿, 硫化亚铁为化学试剂。烧结的原燃料、硫化亚铁和添加剂按一定配比加水混匀, 配成水分为 7% 的混合料, 在一定压力下保压 1 min, 压制成 $\phi 30 \times 9$ mm 的混合料小饼, 自然风干后, 放入箱式电阻炉中加热, 自然通风, 将各矿粉制成的小饼试样在不同的烧结制度下进行焙烧, 烧结饼研磨后, 进行化学分析。

在配加燃料和不配加燃料的条件下, 分别进行温度为 T_1 、 T_2 、 T_3 的系列试验。

3 实验结果与分析

3.1 实验结果

3.1.1 配加燃料时不同温度的脱硫效果

为了分析实验过程中烧结料中硫含量的变化, 在

烧结配料时配入硫化亚铁,配比为0.6%,以提高烧结料中硫含量,相当于使用高铁铁料,焦粉配比为2.9%,碱度为2.1,焙烧时间为10 min,实验结果见表1。烧结的脱硫率的变化见图1。脱硫率用下式计算:

$$D_s = \left(1 - \frac{Q_2 S_2}{Q_1 S_1}\right) \times 100$$

式中 Q_1, Q_2 ——分别表示干烧结料的质量和成品烧结矿的质量, kg;

S_1, S_2 ——分别表示干烧结料和成品烧结矿的平均含硫量, %。

表1 配加燃料时不同温度实验混合料及烧结饼中的硫含量(%)

| 混合料 | 烧 结 饼 | | |
|------|-------|-------|-------|
| | T_1 | T_2 | T_3 |
| 0.36 | 0.16 | 0.044 | 0.024 |

从表1和图1可以看到,随着焙烧温度的升高,烧结饼中硫的含量下降,脱硫率升高。温度为 T_1 时,烧结脱硫率为57.14%;温度升高到 T_2, T_3 ,烧结过程脱硫率显著升高,分别为88.21%、93.57%。

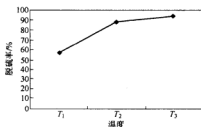


图1 配加燃料时不同温度烧结的脱硫率

3.1.2 不配燃料时不同温度的脱硫效果

在铁料中配入硫化亚铁试剂提高原料硫的含量,碱度为2.2,焙烧时间为6 min,为了排除碳在烧结过程给脱硫效果带来的影响,混合料中不配焦粉,这样压制的小饼内部不含燃料,其物化反应和液相形成都靠外来热量支持,与烧结过程的焦粉燃烧相比,温度容易控制,经过一定的时间才能达到内外均匀,结果较为稳定。实验结果见表2。

表2 不配燃料时不同温度实验混合料及烧结饼硫含量(%)

| 混合料 | 烧 结 饼 | | |
|------|-------|-------|-------|
| | T_1 | T_2 | T_3 |
| 0.31 | 0.25 | 0.053 | 0.018 |

由表2和图2可见,随着焙烧温度的升高,烧结饼中的硫含量随之降低,脱硫率升高。温度为 T_1 时,烧结饼中硫的含量降低幅度不大,脱硫率为22.24%;温

度升到 T_2 ,焙烧后,烧结饼中硫的含量降低的幅度较大,烧结的脱硫率平均为81.95%;温度升到 T_3 ,烧结的脱硫率高达94.40%。

除了焙烧温度对烧结过程的硫的变化影响较大外,从图1和图2还可以看出,不配燃料和缩短焙烧时间后,焙烧温度为 T_1 时,烧结的脱硫率较低。

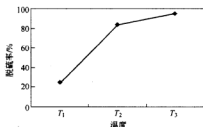


图2 不配燃料时不同温度烧结的脱硫率

3.2 结果分析

众所周知,烧结过程脱硫效果和燃料用量和性质、烧结矿碱度及矿石的物理化学性质等因素有关。用烧结饼微型实验法研究温度对烧结脱硫的影响,由于用电炉外部加热,不同于烧结生产燃料燃烧生热,因此主要考虑了焙烧温度、燃料用量、烧结料初始硫含量及焙烧时间的因素:

(1) 由于铁料中的硫多数以硫化物形式存在,为了较好地反映烧结实验过程硫的变化,在混合料中配入硫化亚铁试剂,提高烧结料中初始硫含量。实验结果发现,在烧结过程硫的含量发生了明显变化。

(2) 燃料的用量对烧结脱硫有较大的影响,燃料配比高时,还原气氛增强,抑制硫化物的氧化,不利于烧结的脱硫;另外,烧结料中氧化亚铁含量升高,氧化亚铁和硫化亚铁形成易熔的共晶,液相增多^[3],这样就导致了扩散条件恶化,影响烧结过程的脱硫。因此实验是在配加燃料和不配加燃料两种条件下进行的。配加燃料时焦粉配比为2.8%、焙烧时间为10 min,烧结的脱硫率较高;不配燃料和缩短焙烧时间后,烧结的脱硫率降低。

(3) 焙烧温度对烧结过程脱硫有显著影响,降低烧结温度不利于脱硫。不配燃料,焙烧温度为 T_1, T_2, T_3 时,烧结的脱硫率分别为22.24%、81.95%、94.40%,由于铁料中的硫主要以硫化物形式存在,而硫化物烧结脱硫主要是氧化反应,高温、氧化性气氛有利于脱硫;燃料量不足时,烧结温度低,氧化反应速度慢,使脱硫率降低。尤其是焙烧温度为 T_1 时,烧结的脱硫率较低,仅为22.24%,相当于有77.76%的硫残存在烧结矿中。

4 结论

焙烧温度对烧结过程脱硫有显著影响,降低烧结温度不利于脱硫。在不配燃料、焙烧温度低时,烧结过程脱硫率较低,70%以上的硫留在烧结矿中,也就是说,降低烧结温度有利于固硫,从而可减少烧结废气中 SO_2 的排放量。因此对于无法避免而带入烧结料中的硫,控制烧结温度进行固硫值得深入研究。

参考文献

- 1 孙荣庆. 我国二氧化硫污染现状与控制对策. 能源与环境, 2006, 25(7): 26
- 2 胡国生. 攀钢烧结烟气脱硫技术研究. 工业安全与环保, 2002, 28(8): 8-9
- 3 中南矿业学院团矿教研室. 铁矿粉造块. 北京: 冶金工业出版社, 1978: 80

在烧结过程中, 硫的挥发和脱除是一个复杂的过程, 涉及到多种物理和化学变化。本文通过实验研究了温度对烧结脱硫的影响, 发现降低烧结温度不利于脱硫。这一结论对于优化烧结工艺、减少二氧化硫排放具有重要意义。在实际生产中, 应根据原料特性和环保要求, 合理控制烧结温度, 以实现最佳的脱硫效果。同时, 对于无法避免带入烧结料中的硫, 通过控制烧结温度进行固硫, 也是一种有效的减排手段。未来研究可进一步探讨不同燃料配比、焙烧时间等因素对脱硫率的影响, 以期为烧结工艺的改进提供理论支持。

烧结布料均匀状态评价方法的研究

周 卫¹ 张宗旺¹ 赵晓骏¹ 马骆文²

(1 北京科技大学 2 宝钢股份有限公司)

摘 要: 首次提出了烧结机宽度方向上布料均匀性的定量评价指数,采用检测废气温度的方法,构建烧结机尾废气平面温度场,并通过对该温度场的分析和对烧结料层的微分热平衡分析,建立该评价指数的数学模型。该模型可以比较客观、科学、定量的反映烧结布料的均匀程度。

关键词: 均匀性评价指数 温度场 数学模型

Study of the Evaluated Method about the Distribution Evenness along the Width of Sinter Machine

Zhou Wei¹ Zhang Zongwang¹ Zhao Xiaojun¹ Ma Luowen²

(1 University of Science and Technology Beijing 2 Baosteel)

Abstract: Evaluated evenness index about the burden's consistency in the sinter machine's width has been firstly put forward in this paper. And at the same time, its mathematical model is created by means of analyzing the thermo-balance of differential burden sector, and the discharge gas temperature pattern that is provided by the thermocouples installed under the sinter machine. The evenness index is able to reflect the uniformity degree of mixture's distribution objectively, scientifically and quantitatively.

Keywords: evaluated evenness index temperature pattern mathematical model

1 引言

烧结混合料在台车上分布是否均匀,直接影响着烧结矿的产量、质量和能耗,均匀布料是烧结系统自动控制的主要目标之一。

长期以来,有关研究工作的重点主要放在如何改进布料装置,以实现混合料床的密实程度、料面高度的均匀一致,并取得了良好的生产效果。

由于烧结过程的连续性和长滞后的特点,混合料一经布到烧结机上,即无法实施再调整。其分布是否均匀,只能通过机尾操作工对机尾烧结矿床断面情况的人工经验判断,并将分析判断结果反馈给自动控制系统,这种生产结果信息的反馈方式,严重制约了基础自动控制系统效能的发挥。

近年来,国内外已在此方面开展了一定程度的研究工作^[1],而在布料均匀性的定量评价上未见文献报道。本文以宝钢3号烧结机为研究对象,在定义布料均匀性指数定量评价方法的基础上,尝试通过对烧结混合料床的热平衡和气体力学分析,构建表述该评价指数的数学模型,以期利用生产过程废气温度检测信息,实现混合料床均匀状态的在线定量分析。

2 布料均匀性评价指数的提出及定义

如图1所示,沿烧结断面宽度方向将烧结混合料床等分为 $M(j=1, 2, \dots, M)$ 个区域,并认为烧结混合料床宽度方向上除密实度外无其他偏析,如果第 j 区域的混合料质量为 m_j (kg),各等分区域的混合料平均质量为 \bar{m} (kg)。



图1 烧结宽断面微分示意图

定义:第 j 区域的布料均匀性指数 θ_j 为:

$$\theta_j = \frac{m_j}{\bar{m}}$$

由物理学知:

$$m_j = \Delta L \Delta x \rho_0 (1 - \epsilon_j)$$

$$\bar{m} = \Delta L \Delta w \rho_0 (1 - \bar{\epsilon})$$

式中 θ_j ——第 j 列的布料均匀性指数;

h ——料层厚度, m;

m_j, \bar{m} ——第 j 区域混合料质量和各个区域的平均质量, kg;

$\Delta L, \Delta w$ ——分别是烧结机长度和宽度方向上的微分量, m;

ϵ_j ——第 j 区域料床的空隙率;

$\bar{\epsilon}$ ——料层的平均空隙率。

则第 j 列的布料均匀性指数 θ_j 可表示为:

$$\theta_j = \frac{1 - \epsilon_j}{1 - \bar{\epsilon}} \quad (1)$$

式(1)即为所定义的布料均匀性指数的数学表达式。

3 机尾废气平面温度场的建立及分析

本研究以宝钢3号烧结机为对象,在15~23号风箱间,每个风箱安装6个热电偶(均布),形成6×9的烧结废气温度检测阵列(见图2),建立烧结机尾废气温度平面温度场。



图2 热电偶分布图

通过对上述温度场的分析,发现对于任意一列废气温度测点,其温度分布均具有如图3所示的特征。取其拟合曲线 $y = f(x)$ 上与45°直线相切的点为温度上升点(x_1),而曲线上的最高温度点为烧结终点(x_2)。

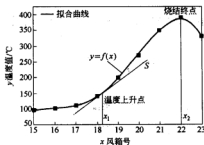


图3 温度拟合曲线

由烧结工艺理论可知: x_1 点对应燃烧带前沿接近台车算子的位置,而 x_2 点对应燃烧带最高温度抵达台

车算子的位置,燃烧过程即将完成。因此,曲线在 $[x_1, x_2]$ 区间与横坐标轴所围区域的面积 $S = \int_{x_1}^{x_2} f(x) dx$,一定程度上表征了这一期间废气由烧结过程所获得的热量。

按上述方法处理,6列检测点将获得6组对应混合料区域的温度上升点 x_1 、烧结终点 x_2 和面积 S 。

4 布料均匀性指数模型的建立及推导

在烧结料床横向等分微分的基础上,选取其中之一列(第 j 列),并对料层高度方向上进行微分,如图4所示。并做如下假定:

(1) 混合料层各列等分区域间只存在密度上的差异;

(2) 同一列等分区域的上下料层间(粒度、配料比、堆密度等)无偏析;

(3) 同一列等分区域的垂直烧结速度不随料层高度位置而变化;

(4) 烧结过程中,宽度方向上各等分区域间无死角现象;

(5) 微分区域的高度为烧结过程本列的燃烧带的宽度。



图4 热平衡模型微分示意图

当第 (i, j) 微分区域进入燃烧状态时,存在如图5所示的热平衡关系,即

$$q_{\theta}^1 + q_{\theta}^2 + q_{\theta}^3 = q_{\theta}^4 + q_{\theta}^5 + q_{\theta}^6 \quad (2)$$

其中:

(1) 混合矿中燃料燃烧放热为:

$$q_{\theta}^1 = am_{ij}q_0 \quad (3)$$

式中 a ——燃料配比, %;

m_{ij} ——第 i, j 料层区域混合料质量, kg;

q_0 ——单位质量燃料燃烧放热, kJ/kg。

(2) 成矿及反应耗热为:

$$q_{\theta}^4 = m_{ij}q_{\text{成矿}} \quad (4)$$

式中 $q_{\text{成矿}}$ ——单位质量混合矿烧结过程反应耗热, kJ/kg。

显然, $aq_0 - q_{\text{成矿}}$ 为单位质量混合料的有效热量, 用 $q_{\text{有效}}$ 表示, 即:

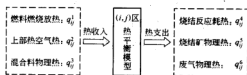


图5 第(i,j)微分区域的热平衡模型示意图

$$Q_{\text{有效}} = \alpha Q_0 - Q_{\text{散失}}$$

(3) 热空气物理热。由于烧结过程的自蓄热作用,沿料层高度方向的烧结矿温度由上至下逐渐升高,即烧结矿的物理热由上至下逐渐增大。因此,烧结过程某一时刻到达燃烧层的热空气,其所携带并供给燃烧层的物理热的大小与混合料层的物理热成正比,同时与它到达燃烧层所经历的预热距离成正比,因而用混合料有效热量表示热空气的物理热时,有如下关系:

$$q_{a,i}^0 = m_i k_1 q_{\text{有效}} \frac{h_i}{h} \quad (5)$$

式中 h_i ——第 i 层与混合料床表面的距离, m ;
 h ——混合料床高度, m ;
 k_1 ——比例系数。

(4) 混合料物理热。本区域燃烧之前,已经历了预热干燥的过程,其所具有的物理热在数值上与热空气物理热具有类似的特点,也可采用混合料有效热量来表示,即:

$$q_{m,i}^0 = m_i k_2 q_{\text{有效}} \frac{h_i}{h} \quad (6)$$

式中 k_2 ——比例系数。

(5) 烧结矿物物理热。由于烧结矿床的温度分布具有较好的线性特征,而在烧结温度范围内,烧结矿的热容变化不大,所以由上到下的单位质量混合料所产生的烧结矿的物理热变化规律也可以看成呈线性规律递增,显然其变化比率与混合料的有效热量成正比。设烧结矿床表面的单位质量混合料产生的烧结矿物物理热为 a_0 ,则第 (i,j) 微分单元的烧结矿物物理热为:

$$q_{p,i}^0 = m_{ij} \left(a_0 + k_3 q_{\text{有效}} \frac{h_i}{h} \right) \quad (7)$$

式中 k_3 ——比例系数。

(6) 废气物理热。根据式(2),并将上述的 $q_{a,i}^0$ 、 $q_{m,i}^0$ 、 $q_{p,i}^0$ 、 $q_{f,i}^0$ 、 $q_{r,i}^0$ 代入得:

$$q_{g,i}^0 = m_{ij} \left[q_{\text{有效}} \left[1 + (k_1 + k_2 - k_3) \frac{h_i}{h} \right] - a_0 \right],$$

$$m_{ij} = \Delta w \Delta L (h_n - h_{n-1}) \rho_0 (1 - \epsilon_j)$$

式中 ΔL , Δw ——分别为微分单元的长和宽, m 。

而由分析知, $h - h_{n-1} \approx h(x_2^0 - x_1^0)/x_2^0$; 当燃烧带前沿抵近台车算子时, $h_1/h \approx 1$; 所以:

$$q_{g,i}^0 \approx \Delta w \Delta L \rho_0 (1 - \epsilon_j) [q_{\text{有效}} (1 + k_1 + k_2 - k_3) - a_0] h \frac{x_2^0 - x_1^0}{x_2^0} \quad (8)$$

而从机尾废气温度监测方面考虑,第 j 列温度分布曲线为 $T_j = f_j(x)$,如果通过该区域截面的风速为 $v_j(m/s)$,单位时间通过的风量为 $v_j \Delta w \Delta L$,则烧结温度上升点与烧结终点间的该微分区域多产生废气带走的物理热,即最底下一个燃烧带提供给废气的物理热又可表示为:

$$q_{g,j}^0 = \frac{c_{\text{气}} v_j \Delta w \Delta L}{v_{\text{台车}}} \int_{x_1^0}^{x_2^0} f_j(x) dx$$

式中 $c_{\text{气}}$ ——废气热容, $kJ/(m^3 \cdot ^\circ C)$;

$v_{\text{台车}}$ ——台车速度。

已知 $v_j = Q_j/A$, $S_j = \int_{x_1^0}^{x_2^0} f_j(x) dx$,则有:

$$q_{g,j}^0 = S_j \frac{c_{\text{气}} \Delta w \Delta L Q_j}{v_{\text{台车}} A}$$

另外,由散料层透气性公式(D.W. 米切尔公式)^[2],在紊流状态下,透过散料层的气体体积与料层状态和料层高度压差存在如下关系:

$$\frac{Q}{A} = \frac{g^{0.526} \epsilon^{1.58}}{0.62 \eta^{0.053} s^{0.579} \rho^{0.474}} \left(\frac{\Delta p}{\Delta p} \right)^{0.526}$$

式中 Q ——通过料层的风量, m^3/min ;

A ——炉算面积, m^2 ;

h ——料层高度, mm ;

g ——重力加速度, m/s^2 ;

ϵ ——料层空隙率;

η ——气体粘度, $kg/(m \cdot s)$;

s ——料粒比表面积;

ρ ——气体密度, kg/m^3 。

所以:

$$\frac{Q}{A} = \frac{g^{0.526} \epsilon^{1.58}}{0.62 \eta^{0.053} s^{0.579} \rho^{0.474}} \left(\frac{\Delta p}{h} \right)^{0.526}$$

考虑到烧结过程由空气至废气存在一定的转化率 k_4 ,即: $Q = Q_j/k_4$,则废气热量可又表示为:

$$q_{g,j}^0 = c_{\text{气}} \Delta w \Delta L S_j \frac{g^{0.526} \epsilon_j^{1.58}}{0.62 v_{\text{台车}} k_4 \eta^{0.053} s^{0.579} \rho^{0.474}} \left(\frac{\Delta p}{h} \right)^{0.526} \quad (9)$$

显然,式(8)与式(9)相等。经简化处理,存在如下关系?

$$\frac{1 - \epsilon_j}{\epsilon_j^{1.58}} = c_{\text{气}} \frac{g^{0.526} \epsilon_j^{1.58}}{0.62 k_4 \eta^{0.053} s^{0.579} \rho^{0.474} A \rho_0 [q_{\text{有效}} (1 + k_1 + k_2 - k_3) - a_0] v_{\text{台车}}} \left(\frac{\Delta p}{h} \right)^{0.526} \frac{x_2^0 - x_1^0}{x_2^0} S_j \quad (10)$$

同理,对于平均料层来说,有:

$$\frac{1 - \epsilon}{\epsilon^{1.58}} = c_{\text{气}} \frac{g^{0.526} \epsilon^{1.58}}{0.62 k_4 \eta^{0.053} s^{0.579} \rho^{0.474} A \rho_0 [q_{\text{有效}} (1 + k_1 + k_2 - k_3) - a_0] v_{\text{台车}}} \left(\frac{\Delta p}{h} \right)^{0.526} \frac{x_2^0 - x_1^0}{x_2^0} S_j \quad (11)$$

式(10)除以式(11),并整理得:

$$\left(\frac{\epsilon}{\epsilon_j} \right)^{1.58} \left(\frac{1 - \epsilon_j}{1 - \epsilon} \right) = \Psi_j$$

$$\Psi_j = \frac{x_2' - x_1' \bar{x}_2}{x_2 - \bar{x}_1 x_2'} \frac{S_j}{S}$$

而在烧结混合料床及烧结矿床的一般孔隙率范围内^[3]($\epsilon = 0.25 \sim 0.45$),上式左侧两项之商存在如下统计关系:

$$\frac{\bar{\epsilon}}{\epsilon_j} = 1.616 \frac{1 - \epsilon_j}{1 - \bar{\epsilon}} - 0.592 \quad R = 0.9912$$

根据布料均匀性指数定义及其表达式,则有:

$$\theta_j (1.616 \theta_j - 0.592)^{1.58} = \Psi_j$$

两边取对数并整理得:

$$1.616 \theta_j^{1.63} - 0.59 \theta_j^{0.63} = \Psi_j^{0.63} \quad (12)$$

式(12)即为布料均匀性指数的求解表达式。

对于烧结机尾任何一列温度检测点所覆盖的区域,由于其对应的 Ψ 值已知,利用上述表达式采用试算的方法,求得该区域相对于平均料床的均匀性指数 θ 。

5 结论

通过上述的分析与探讨,得出如下结论:

- (1) 首次提出并定义了烧结混合料布料均匀性的定量评价指标。
- (2) 提出了采用机尾废气温度场进行布料均匀性评价的思想。
- (3) 通过料床微分热平衡分析,构建了利用废气温度场特征值求解布料均匀性指数的数学模型。

参考文献

- 1 孙东, 国外烧结机布料技术的新进展. 烧结球团, 1996, 21(5): 35-38
- 2 王筱留. 钢铁冶金学(炼铁部分). 北京: 冶金工业出版社, 1991: 46
- 3 周敏定, 孔令坛. 铁矿石造块理论及工艺. 北京: 冶金工业出版社, 1989: 74

莱钢低硅烧结技术生产实践及发展

裴春亭^{1,2} 杨世山¹ 牛福成²

(1 北京科技大学 2 莱芜钢铁股份公司烧结厂)

摘 要: 总结了莱钢近年实现低硅烧结所采取的主要技术工作。包括:调整配料结构,保证烧结矿品位达 58.5% 以上;严格配料操作,改进混匀堆料工艺,提高混匀料成分的稳定性;实行碱度 2.2 的高碱度烧结;改善原料结构,降低混合机转速,雾化加水,全生石灰烧结,强化制粒及外配煤,实现 700 mm 厚料层烧结;严格控制燃料、熔剂粒度,严格控制焦粉配加量实现低 C 低 FeO 操作,改进配料工艺,实行低水操作,提高混合料料温,1050 ± 50℃ 的低温低负压点火,实施低温烧结。

关键词: 烧结矿 低硅烧结 炼铁 原料 生产实践

Production Practice and Development of Low SiO₂ Sintering Process in Laiwu Steel

Pei Chunting^{1,2} Yang Shishan¹ Niu Fucheng²

(1 University of Science and Technology Beijing 2 Sinter Plant, Laiwu Iron and Steel Co., Ltd.)

Abstract: The technical measurements of low silica sinter production in Laiwu Steel in recent years were summarized. They are included higher sinter total iron content more than 58.5%, increasing sinter basicity up to 2.2, thicker mix layer sintering process of about 700mm, and lower temperature sintering technology with firing temperature about 1050 ± 50℃.

Keywords: sinter low silica sintering ironmaking raw materials production practice

1 引言

高铁低硅烧结矿是高炉冶炼的优质原料,可促进高炉冶炼和节能降耗。莱钢股份公司目前有 3 台 105 m² 烧结机,2004 年产烧结矿 424.7 万 t,担负 4 座 750 m³ 和 4 座 120 m³ 高炉烧结矿的供应。提高烧结矿品位,为高炉提供品位高、流量少、还原性好的烧结矿,一方面为高炉增产、低渣量冶炼、节焦降耗创造条件,另一方面可弥补烧结机生产能力不足而出现的烧结矿短缺。为此,莱钢公司从 2000 年开始着手实施低硅烧结。

2 具体技术工作

2.1 优化原料结构和配比,实现低硅高品位烧结

根据 2000 年烧结矿成分和炼铁的要求,把品位提高到 58% 以上。综合分析各种矿的特点,进行了配料结构调整,取消了黑旺粉和钢渣的使用,把韩旺配比适度降低。2001 年 1~4 月,增加巴粗比例至 22%,取消了难烧结的澳精和品位较低的黑旺和钢渣等。保证烧结矿品位达 58.5% 以上,配比如表 1 所示。

2.2 提高混匀料成分稳定性

采取的主要措施有:

(1) 在混匀料场的配料室大皮带上增设一台电子皮带秤,定期对核子秤进行校正或整改标定配料圆盘的下料量,达到配料有效的计量。

表 1 最优原料配比/%

| 澳 粗 | 巴 粗 | 张 精 | 返 矿 | 两 灰 |
|-----|-----|-----|-----|-----|
| 37 | 22 | 25 | 14 | 2 |

(2) 合理处理端部料,采取了端部料返回一次料场,再参与一次配料。

(3) 严格工艺纪律,按配比配料,严禁缺料种或私自变料配料,严格执行平铺截取制度,加强考核,提高考核力度。

(4) 混匀堆料工艺由人字形布料法改为 BLOCK 堆料法,由两跨四堆制改为两跨两堆制,端部料由 8 个 (4×2) 改为 4 个 (2×2),减少了端部料,提高了场地利用率,混匀料堆使用时间由 5 天延长到 12 天,减少了生产换堆次数。

2.3 高碱度烧结

低硅烧结料在烧结过程中存在液相量不足的问题,从而导致烧结矿粘结相减少,强度变差^[1]。为此,通过提高烧结矿碱度来增加铁酸钙生成量,同时考虑

到高炉炉料结构的平衡,将烧结矿碱度由2000年1.89提高到2001年2.0~2.1,2002年又提高到2.2。

2.4 推行700 mm厚料层烧结技术

烧结料层提高以后,其蓄热能力增强,可降低焦粉用量,使烧结在低温强氧化气氛中进行,从而有助于强度高、还原性好的复合铁酸钙(SFCA)生成。另外,料层提高以后,自动蓄热作用加强,高温保持时间延长,液相结晶发育完善,同时表层强度差的烧结矿相对减少,因此有利于烧结矿强度和成品率的提高。对于低硅烧结生产,必须保证有限的液相量有充足的结晶发育时间,才不使烧结矿强度下降,因此采用厚料层烧结

尤为重要。2001年烧结机料层厚度先由600 mm提高到650 mm,11月成功实施700 mm厚料层烧结,采取的主要技术措施有:

(1)增加粗粉比例,改善原料结构。原料条件是影响烧结料层透气性的重要因素,也是厚料层烧结成功的关键所在。混匀料中进口粗粉配比由50%提高到55%~60%,精粉配比降低到25%。粗粉增加使混匀料粒度增大,混匀料中<1.0 mm的粒度含量由33.94%减少到22.47%,>3 mm的粒度含量由26.42%增加到40.52%,尤其是不易成球的0.2~1.0 mm的粒度含量减少了4.35%(见表2)。原料结构改善为700 mm厚料层烧结奠定了基础。

表2 700 mm厚料层烧结前后原料条件对比

| 料层厚度 /mm | 混匀料配比/% | | | | 粒度组成/% | | | | |
|-------------|---------|----|----|-----|--------|--------|--------|----------|---------|
| | 精粉 | 粗粉 | 返矿 | 除尘灰 | +8 mm | 8~3 mm | 3~1 mm | 1~0.2 mm | -0.2 mm |
| 600 | 40.8 | 40 | 18 | 1.2 | 2.05 | 24.31 | 33.40 | 14.05 | 19.86 |
| 700 | 26.8 | 56 | 16 | 1.2 | 3.19 | 37.33 | 36.64 | 9.70 | 12.77 |

(2)降低混合机转速。新增加的两台混合机及外配燃料系统分别于2001年1、3月份正式投产,从混合机造出的球外形不规则、强度差。分析认为,主要是混合机转速过高。经过计算和分析,决定把混合机转速由9.6 r/min降低到7.5 r/min。混合机转速降低后,混合料在混合机内基本处在滚动状态,造球效果改善,二混出口混合料中粉末基本消失,小球形状规则、强度提高,为提高烧结料透气性,实施700 mm厚料层烧结提供了保证。

(3)混合机雾化加水技术。混合料加水主要集中在二混,三混加蒸汽预热,二混加水为柱状水,不符合工艺要求。后引进改进型雾化喷头,实现了混合机的雾化加水,提高了造球效率。

(4)全生石灰烧结,强化消化。混合料中配加生石灰的主要目的是强化造球和提高料温,充分提前消化是生石灰发生作用的关键。2001年实现了全生石灰烧结,为提高消化效果,采取了在配料皮带上增设分料器及三段加水等措施,较好地解决了生石灰消化问题,充分发挥了生石灰的作用,提高了料温和造球效果。

(5)增设松料器。在两台烧结机上分别安装了松料器,改善了烧结料的原始透气性,为厚料层烧结提供了保障,松料器安装可有效的降低负压0.3 kPa。通过以上技术措施,在烧结机风机能力不变的情况下,成功实现了700 mm厚料层烧结,为低硅烧结生产提供了技术保障,使烧结矿强度进一步提高(见表3)。

表3 700 mm料层烧结前后数据比较

| 指标 料层厚度 | 烧结机负压 /kPa | 垂直烧结速度 v_{\perp} /mm·min ⁻¹ | 转鼓指数 /% | 成品率 /% |
|------------|---------------|---|------------|-----------|
| 600 mm | 15.24 | 21.9 | 76.50 | 65 |
| 700 mm | 16.50 | 20.0 | 77.20 | 69 |

(6)强化制粒及外配煤技术研究。生产中对混合料水分进行了优化,一混加水控制在5.5%~6.0%,达到混合料的混匀与加湿。二混水分控制在6.8%~7.0%左右,保证水分加足,满足造球的需要。摸索的水分指标较好地满足了生产要求,使混合料中>3 mm含量由以前60%提高到65%,混合料透气性改善。

莱钢烧结厂通过工业生产,对内外配煤比例进行了试验,寻求最佳效果。从表4可以看出,在莱钢现有条件下,在内配煤为40%~30%,外配煤60%~70%时,固体燃耗最低,有利于低温烧结技术的推行^[2]。

表4 不同内外配煤比例与固体燃耗关系

| 内配/% | 80 | 50 | 40 | 30 | 20 |
|-------------------------|----|----|----|----|----|
| 外配/% | 20 | 50 | 60 | 70 | 80 |
| 固体燃耗/kg·t ⁻¹ | 58 | 56 | 54 | 54 | 56 |

2.5 实施低温烧结技术

低温烧结技术是烧结生产工艺中一项先进的生产技术,生产出的烧结矿粘相以复合铁酸钙(SFCA)为主,烧结矿强度高、还原性好。低温烧结技术主要是通过控制烧结过程温度,促进铁酸钙的生成达到提高烧结矿质量、节约固体燃耗的目的。实验研究和生产实践表明,只要通过合理配料,强化造球,实现高料层和低燃耗配比,严格控制生产工艺参数等手段可以较好的实现低温烧结。

莱钢烧结厂实现低温烧结的措施有:

(1)加大进口粗粉比例,提高烧结料的透气性,在风机能力不变的情况下,较好的实现了700 mm厚料层烧结。

(2) 严格控制燃料、熔剂粒度。燃料的粒度直接影响到烧结机的各项技术指标,低温厚料层对烧结燃料粒度要求比较严格,主要是防止局部还原气氛的加重导致 Fe_2O_3 向 Fe_3O_4 的转化加强,影响铁酸钙的生成。燃料粒度下降还可以减轻大颗粒燃料向底部的偏析,而改善含碳量的分布。结合生产要求,把燃料粒度由 $<3\text{ mm}$ 占 80% 提高到 85% 以上。熔剂粒度细,熔剂在混合料中的分布均匀,矿化度高,可有效地减轻烧结矿中的白点。通过改造熔剂筛,把 $4 \times 4\text{ mm}$ 编织网改成 $3.5 \times 25\text{ mm}$ 的橡胶筛板,确保了白云石、石灰石粒度 $<3\text{ mm}$ 达 95% 以上。

(3) 严格控制生石灰质量和粒度。进场要求生石灰 $\text{CaO} > 80\%$ 、 $\text{SiO}_2 \leq 5\%$ 、 $>3\text{ mm}$ 含量小于 10%。生石灰质量的改善,有效地提高了料温,强化了造球,为低温烧结创造了条件。

(4) 严格控制焦粉配加量,实现低 C 低 FeO 操作。在保证成率和强度情况下,以控制 FeO 指标为手段,严格控制焦粉配比。通过工业试验确定在莱钢原料条件下,FeO 控制在 $8.5\% \pm 0.5\%$,混合料含碳量控制在 $3.3\% \sim 3.5\%$,焦粉配比由 5.5% 降低到 $4\% \sim 4.5\%$,以此参数指导岗位操作。

(5) 改进配料工艺。冷热返矿参加配料,实现返矿配焦和新料(铁料+熔剂)配焦分开计算,减少了因返矿波动而造成的混合料含碳量波动,提高生产稳定性。

(6) 实行低水操作。在确保混合料制粒的前提下,混合料水分由 7.5% 降低到 7.0% ,为降低焦粉配比提供了保证。

(7) 实现低温低压点火。对三台烧结机点火风箱进行了缩口改进,将点火抽风负压由 15 kPa 降低到 $6 \sim 8\text{ kPa}$,点火炉膛负压控制在 1.0 kPa 左右,点火温度由 $1250 \pm 50^\circ\text{C}$ 降低到 $1050 \pm 50^\circ\text{C}$,防止表面过熔和

结壳。

(8) 提高混合料料温。利用蒸汽加热和小矿槽加蒸汽技术,控制混合料料温在 65°C 以上,减轻过湿层的影响,提高透气性。

(9) 强化操作。生产中,严格执行“稳定水碳、铺平烧透、造好返矿”的操作方针,总结出了“二高、三稳、四低”操作法。二高为:高主管废气温度,高布料厚度;三稳为:FeO 稳定,水分稳定,投料量稳定;四低为:低点火温度,低主管负压,低红火层厚度,低机速。操作法的核心目标是实现生产的稳定和烧结机终点的准确控制。

通过低温烧结技术的应用,在烧结矿 SiO_2 含量进一步降低的前提下,烧结矿强度和还原性保持了较高的水平,满足了高炉冶炼的要求。从表 5 可以看出,烧结矿矿物组成主要以磁铁矿、赤铁矿、铁酸钙为主,硅酸盐与玻璃质和其他矿物较少,矿物组成中铁酸钙达到 30% 以上,达到了较好的程度。磁铁矿含量较高,赤铁矿含量低,可能是烧结矿 MgO 含量较高,抑制了磁铁矿向赤铁矿的转化。另外由于烧结矿二氧化硅较低,为保证烧结矿强度和成产率,保证充足的液相量,烧结配碳量还偏高,而使部分 Fe_2O_3 还原为 Fe_3O_4 ,从烧结配碳比中精矿粉比例不高,但烧结矿 FeO 较高,可以得到证实。

3 生产效果

生产效果如下:

(1) 降低烧结矿 SiO_2 含量,生产达到了预期目标,烧结矿品位大幅度提高,为高炉提供了优质原料,满足了高品位低渣冶炼的要求。

(2) 烧结机各项技术指标中,除 2001 年利用系数稍低外,其他各项指标都有不同程度地有所提高,较好的实现了低硅烧结生产。如表 6 所示,烧结矿 SiO_2 含量降低到约 4%,品位达 58.5% 以上^[2]。

表 5 低硅烧结矿矿物组成及矿相分析

| 时 间 | 烧结矿矿物组成 / % | | | | | 烧结矿成分 / % | | | | | | |
|---------|-------------|-----|-----|---------|-----|-----------|------|------|-------------------------|------|----------------|------|
| | 磁铁矿 | 赤铁矿 | 铁酸钙 | 硅酸盐及玻璃质 | 其 他 | TFe | FeO | MgO | Al_2O_3 | CaO | SiO_2 | R |
| 2001-01 | 36 | 19 | 31 | 9 | 5 | 57.00 | 8.62 | 2.24 | 1.46 | 8.74 | 4.60 | 1.91 |
| 2001-02 | 31 | 27 | 32 | 7 | 3 | 59.30 | 7.90 | 1.78 | 1.38 | 7.80 | 3.91 | 1.99 |
| 2001-11 | 35 | 22 | 32 | 9 | 2 | 58.03 | 8.10 | 2.03 | 1.44 | 8.89 | 4.70 | 1.89 |

表 6 低硅烧结技术指标

| 时间 | 产量 /万 t | 烧结矿成分 | | | | | | 烧结机其他指标 | | | | | | |
|------|------------|-----------|-----------|------------------------|-----------|----------|------|-----------|---|-------------|-------------------------------------|-----------|-----------|---|
| | | TFe /% | FeO /% | SiO ₂ /% | CaO /% | 转鼓 /% | R | MgO /% | 利用系数 t/(m ² ·h) ⁻¹ | <5 mm /% | 固体燃料 (标准) /kg·t ⁻¹ | 成产率 /% | 合格率 /% | 可比系数 (6%筛分) t/(m ² ·h) ⁻¹ |
| 2000 | 243.07 | 55.94 | 8.90 | 5.50 | 10.40 | 77.77 | 1.89 | 1.70 | 1.493 | 9.80 | 54.00 | 64 | 85.60 | 1.436 |
| 2001 | 237.66 | 58.25 | 8.84 | 4.35 | 8.70 | 76.84 | 2.00 | 1.93 | 1.428 | 9.80 | 54.00 | 65 | 89.23 | 1.374 |
| 2002 | 260.20 | 58.49 | 8.46 | 4.08 | 8.54 | 77.31 | 2.10 | 2.03 | 1.455 | 6.42 | 54.81 | 69 | 94.24 | 1.467 |

4 结论

莱钢烧结厂从2000年开始,较好地实现了低硅烧结生产,烧结矿 SiO_2 含量降低到约4%,品位达58.5%以上。所采取的技术工作主要有:

(1) 调整配料结构,增加巴粗比例至22%,取消了难烧结的澳精和品位较低的黑旺和钢渣等,保证烧结矿品位达58.5%以上。

(2) 严格配料操作,改进混匀堆料工艺,提高混匀料成分的稳定性。

(3) 提高烧结矿碱度直到2.2,实行高碱度烧结。

(4) 增加粗粉比例改善原料结构,降低混合机转

速,混合机雾化加水,全生石灰烧结强化消化,增设松料器,强化制粒及外配煤,实现700 mm厚料层烧结。

(5) 加大进口粗粉比例提高烧结料的透气性,严格控制燃料、熔剂粒度,严格控制焦粉配加量实现低C低FeO操作,改进配料工艺冷熟返矿参加配料,实行低水操作,提高混合料料温,低温低负压点火,实施低温烧结。

参考文献

- 1 刘琦. 炼铁精料带来的问题及其对策. 炼铁, 2003, 22(4): 1-5
- 2 李强, 于中念, 刘德训, 李强之. 莱钢低硅烧结矿试验研究与生产实践. 山东冶金, 2002, 24(增刊): 68-71

高配比烧结矿高炉炉料结构的优化

王高峰^{1,2} 刘志敏^{1,3} 杨世山¹

(1 北京科技大学 2 太原钢铁(集团)公司 3 宣化钢铁公司)

摘要: 太钢自2003年8月到2004年底在对矿山酸性球团系统进行改造的过程中,针对高炉炉料中酸性料短缺,为保证高炉顺行,加大烧结矿入炉配比,对炼铁炉料结构进行了优化试验研究。冶金性能试验和工业生产结果表明,提高烧结矿配比如到83%~85%,改善了综合炉料的整体熔滴性能,有利于高炉炉况顺行和生产稳定;优质块矿配比如到10%以下不会对炉料的综合性能带来大的影响。

关键词: 炉料结构 烧结矿 高炉 炼铁 优化

Optimization of Blast Furnace Burden Composition with Higher Sinter Ratio

Wang Gaofeng^{1,2} Liu Zhimin^{1,3} Yang Shishan¹

(1 University of Science and Technology Beijing

2 Taiyuan Iron and Steel (Group) Corp. 3 Xuanhua Iron and Steel Co., Ltd.)

Abstract: The optimization study on blast furnace burden composition through increasing of sinter ratio during technical reform of acid pellet system in TISCO between August 2003 and the end of 2004 was carried out. The results showed that higher sinter ratio up to 83%~85% can improve the high temperature metallurgical performance of blast furnace burden, and is profitable to smooth burden descent and stable production of blast furnace operation. Lump ore with ratio less than 10% has not much influence on burden comprehensive metallurgical properties.

Keywords: burden composition sinter blast furnace ironmaking optimization

1 引言

太钢铁系统自2003年8月到2004年底在对矿山的酸性球团系统进行改造的过程中,高炉炉料中酸性料出现了很大缺口。为保证高炉顺利生产和顺行,重点对炼铁炉料结构进行了优化,一方面提高烧结矿产量,加大烧结矿入炉配比,另一方面用外购酸性球团代替自产球团。在对外购酸性球团及块矿研究的基础上,通过对不同炉料结构的研究,表明逐步提高烧结矿

配比有利于炉况顺行和生产稳定,优质块矿的配比如到10%以下不会对炉料的综合性能带来大的影响。

2 试验研究

2.1 球团矿、块矿的基础性能研究

在太钢酸性球团系统停产前和停产中间,首先对可能使用的各种外购球团及块矿的相关性能进行了研究,其中化学分析和转鼓、抗压强度的测试如表1所示。

表1 外购酸性料的理化性能

| No. | 厂 家 | 化学成分/% | | | | | 物 理 性 能 | |
|-----|------------------------|--------|------|------------------|------|-------|---------|------------------------|
| | | TFe | FeO | SiO ₂ | CaO | S | 转鼓强度/% | 抗压强度/N·个 ⁻¹ |
| 1 | 迁安 8 m ² 竖球 | 61.60 | 0.26 | 8.72 | 0.34 | 0.015 | 88.0 | 2266 |
| 2 | 迁安 8 m ² 竖球 | 60.80 | 0.26 | 8.16 | 0.26 | 0.015 | 85.3 | 2027 |
| 3 | 铁源 4 m ² 竖球 | 63.20 | 0.39 | 6.85 | 0.25 | 0.018 | 74.0 | 1342 |
| 4 | 铁源 4 m ² 竖球 | 63.00 | 0.26 | 7.42 | 0.50 | 0.015 | 36.0 | 1268 |
| 5 | 首钢球团 | 64.50 | 0.59 | 5.50 | 0.55 | 0.005 | 96.0 | 2927 |
| 6 | 森瑞球团 | 62.00 | | 8.41 | | 0.018 | 77.3 | 1717 |
| 7 | 古交球团 | 59.30 | 0.32 | 11.16 | 0.40 | 0.016 | | |
| 8 | 承德球团 | 60.00 | 0.19 | 4.14 | 0.25 | 0.015 | 70.7 | 1980 |

| No. | 厂 家 | 化学成分/% | | | | | 物 理 性 能 | |
|-----|-------|--------|------|------------------|------|-------|---------|---------------------------|
| | | TFe | FeO | SiO ₂ | CaO | S | 转鼓强度/% | 抗压强度/(N·个 ⁻¹) |
| 9 | 鑫大球团 | 62.70 | 0.71 | 9.79 | | 0.018 | 79.3 | 1807 |
| 10 | 晋隆球团 | 62.70 | 0.61 | 8.53 | | 0.015 | 76.4 | 1740 |
| 11 | 鑫强球团 | 63.40 | 0.45 | 9.29 | | 0.013 | 76.6 | 1795 |
| 12 | 宏光球团 | 62.10 | 0.39 | 6.61 | | 0.024 | 72.6 | 1689 |
| 13 | 巴西球团 | 66.96 | 0.45 | 2.36 | 0.32 | 0.016 | 96.7 | 2970 |
| 14 | 墨西哥球团 | 65.84 | 0.39 | 2.56 | 0.33 | 0.015 | 95.3 | 2833 |
| 15 | 俄罗斯球团 | 63.20 | 1.29 | 9.57 | 0.24 | | 94.7 | 2830 |
| 16 | 南非块矿 | 65.60 | 0.26 | 2.99 | 0.25 | 0.016 | | |
| 17 | 海南高块矿 | 57.99 | 0.97 | 15.84 | 0.26 | 0.115 | | |
| 18 | 澳块矿 | 65.28 | 0.26 | 3.73 | 0.24 | 0.018 | | |
| 19 | 东北块矿 | 50.00 | 3.28 | 14.06 | 0.21 | 0.016 | | |

由表 1 可以看出,墨西哥球团、巴西球团、俄罗斯球团、首钢球团铁品位高,且抗压强度均在 2700 N/个球以上,转鼓强度在 94% 以上;迁安 8 m² 竖炉球团抗压强度均在 2000 N/个球以上,转鼓强度在 88% 以上;其他小竖炉球团成分波动大且抗压强度均在 1000~2000 N/个球以上,转鼓强度在 88% 以下。四种块矿中,南非块矿和澳块矿铁品位较高,海南高块矿和东北块矿铁品位相对较低,SiO₂ 含量较高。

对各种球团及块矿的还原度和还原粉化性能进行了测试研究,试验结果如表 2 所示。

表 2 外购酸性料的冶金性能

| 厂 家 | 冶 金 性 能 | | |
|------------------------|----------------|------------------|-------------|
| | 900℃ 还原度 /% | 550℃ 还原粉化率 /% | 热爆裂指数 /% |
| 迁安 8 m ² 竖炉 | 75.30 | 14.80 | |
| 首钢球团 | 78.60 | 10.38 | |
| 森瑞球团 | 71.50 | 22.50 | |
| 古交球团 | 73.20 | 14.80 | |
| 承德球团 | 70.70 | 16.50 | |
| 鑫大球团 | 76.10 | 27.23 | |
| 晋隆球团 | 73.13 | 26.04 | |
| 鑫强球团 | 66.30 | 26.50 | |
| 宏光球团 | 63.80 | 27.60 | |
| 巴西球团 | 78.60 | 7.60 | |
| 墨西哥球团 | 80.20 | 6.52 | |
| 俄罗斯球团 | 76.70 | 3.84 | |
| 南非块矿 | 71.10 | 15.20 | 2.3 |
| 海南高块矿 | 49.97 | 7.24 | 1.2 |
| 澳块矿 | 75.60 | 19.10 | 4.8 |
| 东北块矿 | 45.51 | 3.84 | 1.2 |

由表 2 可以看出,墨西哥球团、巴西球团、俄罗斯球团、首钢球团的还原度均在 76% 以上,低温还原粉率均在 12% 以下;迁安 8 m² 竖炉球团还原度也在 75% 以上,低温还原粉化率在 15% 以下;其他小竖炉球团还原度在 63.8%~73.2%,但波动较大,低温还原粉化率在 16% 左右,波动很大。特别是鑫大等球团

低温还原粉化率达到 26% 以上,高炉根本不能使用,应予淘汰。四种块矿中,南非块矿和澳块矿还原度较高,其低温还原粉化率也较高,但均低于 20%;海南高块矿、东北块矿还原度相对较低;四种铁矿热爆裂指数均较低。

2.2 外购球团及块矿的初步分类

根据以上试验结果,按照化学成分(主要是铁品位)、转鼓强度、抗压强度、冶金性能的结果初步将外购球团分为以下几类:

根据以上试验结果,按照化学成分(主要是铁品位)、转鼓强度、抗压强度、冶金性能的结果初步将外购球团分为以下几类:

一类:国外球团及首钢球团,主要用于大高炉;

二类:迁安球团、承德、森瑞、古交球团,主要用于小高炉。大高炉量不足时,做适当补充。

三类:其他小竖炉球团,主要用于小高炉。

块矿优先使用南非块矿,其他块矿作为调剂使用。

2.3 提高烧结矿入炉配比后对炉料冶金性能影响的研究

考虑到竖炉停产,一方面外购酸性料比较紧张,另一方面为降低炼铁炉料成本,能否考虑提高烧结矿配比。为此,按照烧结矿配比 70%、75%、81%、83%、85%、87%、90% 的不同比例,分别配加迁安球团、南非块矿和海南高块矿进行了不同炉料的 900℃ 下综合还原度和 550℃ 下综合低温还原粉化性能测试研究,结果如表 3 所示。

由表 3 可以看出,随着烧结矿配比的提高,炉料的综合还原度呈升高趋势,而综合低温还原粉化率呈下降趋势。因此,从试验结果看,提高烧结矿入炉配比,有利于改善综合炉料的还原度、降低低温还原粉率,总体是朝着有利于改善炉料冶金性能方向发展的。但随着烧结矿入炉配比的提高,炉料综合入炉品位呈下降

趋势,因此,从这一点来说,入炉品位降低后,可能会对铁产量和焦比带来不利影响。

表3 不同炉料结构综合还原度和还原粉化性能试验结果

| No. | 炉料结构组成 | 入炉品位/% | 综合还原度/% | 综合还原粉化率/% |
|-----|-------------------------------|--------|---------|-----------|
| 1 | 70%烧结矿+20%迁安球团+7%南非块矿+3%海南高块矿 | 60.23 | 78.84 | 16.84 |
| 2 | 75%烧结矿+15%迁安球团+7%南非块矿+3%海南高块矿 | 60.12 | 78.51 | 16.68 |
| 3 | 81%烧结矿+15%迁安球团+4%南非块矿 | 60.21 | 78.99 | 16.26 |
| 4 | 83%烧结矿+7%迁安球团+7%南非块矿+3%海南高块矿 | 60.10 | 78.97 | 15.59 |
| 5 | 83%烧结矿+10%迁安球团+7%南非块矿 | 60.22 | 79.73 | 15.82 |
| 6 | 85%烧结矿+7%迁安球团+5%南非+3%海南高块矿 | 59.98 | 79.17 | 15.61 |
| 7 | 85%烧结矿+10%迁安球团+5%南非块矿 | 60.10 | 79.93 | 15.84 |
| 8 | 87%烧结矿+7%迁安球团+6%南非块矿 | 60.10 | 80.00 | 15.54 |
| 9 | 87%烧结矿+7%迁安球团+3%南非块矿+3%海南高块矿 | 59.86 | 79.37 | 15.62 |
| 10 | 90%烧结矿+7%迁安球团+3%南非块矿 | 59.92 | 80.30 | 15.89 |
| 11 | 90%烧结矿+7%迁安球团+3%海南高块矿 | 59.68 | 79.67 | 15.65 |

2.4 高炉炉料结构的整体熔滴试验研究

在研究单种酸性料理化及冶金性能的基础上,为进一步了解烧结矿配比提高后不同炉料结构综合性能变化情况,进行了熔滴性能试验研究(试验方法见文献[1])。试验结果如表4所示。由表4可以看出,随着烧结矿配比的提高,由70%、75%、81%、83%、85%、87%、90%时,炉料软化开始温度先逐步升高,软化区间变窄,然后烧结矿配比增加到83%~85%以后,炉料软化开始温度又下降,软化区间又增大。一般来说,炉料软化开始温度高,有利于炉料软熔带下移,同时能减小软熔带厚度,有利于发展间接还原。另外,从特征值K来看,烧结矿配比到83%~85%以后,特征值K

又呈下降趋势。因此,从试验结果来看,适当提高烧结矿入炉配比,有利于改善炉料的软化开始温度,其中以烧结矿配比为83%~85%为最佳。

为进一步确定不同生块矿配比时炉料的综合冶金性能,又进行了烧结矿配比为83%、不同生块矿配比时炉料结构的冶金性能试验研究,结果如表5所示。由表5可以看出,在烧结矿配比为83%时,随着生块矿配比的提高,由7%、10%、13%、15%、17%增加时,炉料软化开始温度逐步降低,特别是块矿比超过10%以后,软化开始温度下降幅度很大,特征值K降低幅度很大。因此,从试验结果来看,生块矿配比超过10%以后,不利于改善炉料的软化开始温度和熔滴开始温度。

表4 高炉炉料结构熔滴性能试验结果

| No. | 炉料结构组成 | 软化开始温度/℃ | 软化终了温度/℃ | 软化区间/℃ | 特征值K |
|-----|-------------------------------|----------|----------|--------|------|
| 1 | 70%烧结矿+20%迁安球团+7%南非块矿+3%海南高块矿 | 1145 | 1320 | 175 | 6.54 |
| 2 | 75%烧结矿+15%迁安球团+7%南非块矿+3%海南高块矿 | 1150 | 1320 | 170 | 6.76 |
| 3 | 81%烧结矿+10%迁安球团+6%南非块矿+3%海南高块矿 | 1170 | 1320 | 150 | 7.80 |
| 4 | 83%烧结矿+7%迁安球团+7%南非块矿+3%海南高块矿 | 1170 | 1300 | 130 | 9.00 |
| 5 | 85%烧结矿+7%迁安球团+5%南非块矿+3%海南高块矿 | 1170 | 1310 | 140 | 8.35 |
| 6 | 87%烧结矿+7%迁安球团+6%南非块矿 | 1165 | 1315 | 150 | 7.76 |
| 7 | 90%烧结矿+7%迁安球团+3%南非块矿 | 1160 | 1310 | 150 | 7.73 |

注:特征值K=软化开始温度/软化区间,K值越大越好。

表5 不同生块矿配比时综合炉料的冶金性能试验结果

| No. | 炉料结构组成 | 软化开始温度/℃ | 软化终了温度/℃ | 软化区间/℃ | 特征值K |
|-----|-------------------------------|----------|----------|--------|------|
| 1 | 83%烧结矿+10%迁安球团+7%南非块矿 | 1175 | 1300 | 125 | 9.40 |
| 2 | 83%烧结矿+7%迁安球团+7%南非块矿+3%海南高块矿 | 1170 | 1300 | 130 | 9.00 |
| 3 | 83%烧结矿+4%迁安球团+9%南非块矿+4%海南高块矿 | 1160 | 1320 | 160 | 7.25 |
| 4 | 83%烧结矿+2%迁安球团+10%南非块矿+5%海南高块矿 | 1155 | 1320 | 165 | 7.00 |
| 5 | 83%烧结矿+11%南非块矿+6%海南高块矿 | 1150 | 1320 | 170 | 6.76 |

3 工业生产结果

酸性球团系统 2003 年 8 月停产, 结合前期的试验研究结果, 生产上进行了相应的调整。一方面适当提高炉渣二元和三元碱度 R_2 、 R_3 , 并优化装料制度, 采用正分装, 扩大矿批, 不等料线的装料制度。提高煤气利用率, 使铁水热量充沛, 降低了铁水的硅含量。另一方面, 为提高烧结矿的人炉配比, 尽可能加大硅石用量, 平衡炉渣碱度。2003 年上、下半年及 2004 年全年部分炼铁技术经济指标如表 6 和表 7 所示。

由表 6 和表 7 可以看出, 2003 年上半年、2003 年下半年同 2004 年相比, 烧结矿的配比分别升高了约 3%、7.02%, 球团矿的配比分别降低了 6.19%、8.31%, 生块矿率分别提高了 3.2%、0.71%; 从炉况顺行指标来看, 2003 年下半年高炉生料次数仅比上年升高了 0.17 次/月, 基本持平, 这与下半年炉料进行大的调

整, 处于适应阶段有一定的关系。进入 2004 年后, 通过优化炉料结构, 高炉只发生坐料 1.83 次/月, 远低于 2003 年上、下半年的次数; 通过调整, 高炉入炉品位 2003 年下半年较上半年降低了 0.25%, 2004 年基本上同 2003 年上半年持平; 渣铁比 2003 年下半年及 2004 年要高于 2003 年上半年, 2003 年下半年较高主要是当时外购酸性料紧张, 部分小竖炉球团 SiO_2 含量高, 流量较大。2004 年上半年渣铁比高主要是提高烧结矿入炉配比后, 为调整炉渣碱度, 配用了约 10 kg/t 的硅石; 高炉煤气利用率 2003 年下半年及 2004 年比 2003 年上半年有所提高, 说明炉料结构变化后, 炉况顺行良好。

因此, 从 2003 年下半年和 2004 年高炉稳定生产来看, 虽然 2003 年 8 月竖炉停产, 但由于提前进行了大量的试验研究, 并在生产上采取了相应的技术措施, 炼铁生产没有因炉料结构变化而出现大的波动。

表 6 炼铁 4 座高炉 2003~2004 年综合炉料结构

| 时 间 | 烧结矿/% | 球团矿/% | 南非块矿/% | 国内块矿/% | 硅 石 |
|-----------------|-------|-------|--------|--------|--------|
| 2003-01~2003-06 | 80.06 | 15.46 | 3.97 | 0.51 | |
| 2003-07~2003-12 | 83.05 | 9.27 | 4.58 | 3.10 | |
| 2004-01~2004-12 | 87.08 | 7.15 | 4.10 | 1.09 | 9 kg/t |

表 7 2003~2004 年炼铁指标完成情况

| 时 间 | 生块矿率/% | 坐料次数/次·月 ⁻¹ | 入炉品位/% | 渣铁比/kg·t ⁻¹ | 煤气利用率/% |
|-----------------|--------|------------------------|--------|------------------------|---------|
| 2003-01~2003-06 | 4.48 | 3.00 | 60.40 | 278 | 47.35 |
| 2003-07~2003-12 | 7.68 | 3.17 | 60.15 | 290 | 47.55 |
| 2004-01~2004-12 | 5.19 | 1.83 | 60.27 | 300 | 48.05 |

4 结论

(1) 太钢自 2003 年 8 月到 2004 年底酸性球团系统技改停产, 通过试验研究和生产调整, 高炉炉况顺行, 生产稳定, 没有因变料影响炼铁生产正常进行。

(2) 实验室研究及生产实践结果表明, 提高烧结矿配比到 83%~85%, 改善了高炉综合炉料的整体熔滴性能。

(3) 生块矿配比提高后, 特别是超过 10% 以后, 熔滴性能有变差的趋势。

(4) 2003 年下半年、2004 年同 2003 年上半年相比, 在烧结矿的配比分别升高了近 3%、7.02%, 球团

矿的配比下降了 6.19%、8.31%, 生块矿率分别提高了 3.2%、0.71% 的情况下, 高炉生料次数 2003 年下半年与上半年基本持平, 2004 年减少较多; 煤气利用率分别有一定程度的提高, 说明烧结矿配比达到 83%~87% 下炉况顺行仍良好。

(5) 建议在酸性炉料不足的情况下, 在一定范围内提高烧结矿的人炉配比, 有利于改善综合炉料的冶金性能, 保证炉况顺行。

参考文献

- 1 尹素萍, 蔡国霞, 何小平, 杨志宏, 张华. 太钢高炉合理炉料结构试验研究. 见: 1999 年中国钢铁年会论文集. 钢铁, 1999, 34 (增刊): 204~206

鞍钢弓长岭球团矿配料结构优化研究

刘宏泉 孔令坛 梁德兰

(北京科技大学)

摘要: 对鞍钢弓长岭球团矿现有配料方案及原料性能进行实验研究,找出添加剂过高的原因,提出解决方案;对配加赤铁矿后的球团矿生产提出建议配料方案。

关键词: 球团矿 配料 膨润土

Optimization on Pellet Material Structure in Gongchangling Mining Company, Ansteel

Liu Hongquan Kong Lingtan Liang Delan

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: The burden material and capability were analyzed based on the experiment. The reason of superfluous bentonite and the solution were given in this paper. The burden material after hematite added was given also for pelleting process.

Keywords: iron ore pellet burden material bentonite

1 引言

球团矿是高炉炉料中不可缺少的重要组成部分^[1,2],具有品位高、强度好、粒度均匀等优点,为高炉炼铁的增产节焦做出了重要贡献。在我国,球团矿质量与国外相比有较大差距,尤其是黏结剂配加量过高的问题亟待解决。鞍钢弓长岭矿业公司一系列240万t/a链算机一回转窑球团矿生产线投产后,由于膨润土配加量过高(4%),致使球团矿的含铁品位降低^[3],冶金性能下降;第二期球团矿工程投产后面临磁铁精矿供应不足的问题,需要配加30%左右的赤铁矿精矿。赤铁矿精矿粉不同于磁铁矿,其造球特性和焙烧特性有明显的差别,这些差异将对球团生产及球团矿质量产生不同的影响。

本文针对鞍钢弓长岭矿业公司目前的生产现状,

通过实验研究找出一期工程中膨润土配加量过高的原因,并提出降低膨润土配加量的方案;同时对二期工程配加赤铁矿精矿进行探索。

2 原料条件

试验所用的含铁原料为鞍钢弓长岭矿业公司生产所用磁铁矿和拟配加的赤铁矿(以下简称弓磁和弓赤),其化学成分如表1。本试验选用的添加剂包括鞍钢弓长岭矿业公司现使用的膨润土在内,共4种。其物理性能见表2。

表1 原料的化学成分(%)

| 种类 | TFe | FeO | SiO ₂ | CaO | Al ₂ O ₃ | MgO | S | P |
|----|------|-------|------------------|------|--------------------------------|------|-------|-------|
| 弓磁 | 69.6 | 28.80 | 3.46 | 0.17 | 0.20 | 0.18 | 0.053 | 0.012 |
| 弓赤 | 68.7 | 14.10 | 3.58 | 0.14 | 0.21 | 0.20 | 0.013 | 0.027 |

表2 膨润土的物理性能

| 膨润土种类 | 蒙脱石含量/% | 吸蓝量 | 胶质价/mL·g ⁻¹ | 膨胀容/mL·g ⁻¹ | 0.5 h吸水率/% | 2 h吸水率/% | 4 h吸水率/% |
|---------|---------|------|------------------------|------------------------|------------|----------|----------|
| 鞍钢现用膨润土 | 87.0 | 38.3 | 10.5 | 10.5 | 171.67 | 183.00 | 187.50 |
| 新钙基膨润土 | 86.0 | 37.8 | 11.0 | 13.0 | 218.83 | 242.67 | 247.50 |
| 新钠基膨润土 | 98.0 | 43.3 | 68.5 | 61.0 | 364.50 | 471.17 | 477.67 |
| 建平钠基膨润土 | 97.0 | 42.6 | 73.0 | 30.5 | 463.67 | 522.50 | 588.67 |

3 实验设备及实验方法

试验设备采用北京科技大学自行研制的φ600 mm×120 mm圆盘造球机和球团焙烧试验设备(如图1所示)。

焙烧杯的内径80 mm,炉膛高度330 mm。焙烧杯以液化石油气作为燃料,升降温度迅速,可快速准确控制焙烧温度和气氛。

实验方法:以鞍钢弓长岭球团现有配料方案造球

结果为基准,通过不同膨润土配比造球实验,确定较为理想的膨润土具体类型和配比。通过焙烧实验加以验证。造球实验,每次称取 6 kg 弓磁精矿粉,按试验方案配加膨润土。将精矿粉和膨润土进行混匀,使水分达到 6%~7%,闷料 0.5 h。将混合料在 $\phi 600 \times 120$ mm 圆

盘造球机上造球。圆盘造球机倾角为 45° ,转速为 33 r/min。对生球进行生球水分、抗压强度、落下强度和爆裂温度等指标的测定。按照弓长岭矿业公司现有的工艺制度,用焙烧杯对球团进行干燥、预热、焙烧和冷却。检验成品球性能,进行分析。

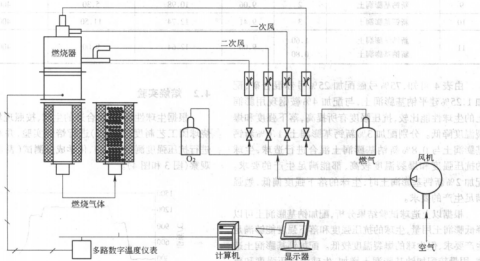


图1 球团焙烧设备装置图

4 实验结果及分析

4.1 造球实验

首先对弓磁配加不同膨润土进行造球实验,实验结果如表3所示。

表3中,1号球团为鞍钢弓长岭矿业公司现用的精矿和膨润土及其配比,作为此次试验的基准。弓磁配加2%的新钙基膨润土造球时,生球的抗压强度较低,不能满足生产的要求。配加3%的新钙基膨润土造球时,生球的抗压强度、落下强度和爆裂温度都较高,可以满足链算机一回转窑生产工艺要求。弓磁配加2%的新钠基膨润土造球时,生球的抗压强度和爆裂温度都较低,不能满足生产的要求,生球的落下强度较高。配加3%的新钠基膨润土造球时,生球发生明

显的塑性变形,无法测定生球的抗压强度,但落下强度很高,爆裂温度很低。

由于鞍钢现用膨润土各项指标较差,特别是吸水率较低(见表2),致使其配比较高,严重降低了球团矿含铁品位。新钙基膨润土的吸水率远高于现用膨润土,这是可以降低膨润土配加量的主要原因。钠基膨润土虽然吸水率更高,但由于其显著降低了生球的爆裂温度,无法达到链算机一回转窑生产要求,故而不能单独应用于弓长岭球团的生产。

以上造球试验中,只有配加3%新钙基膨润土,生球的抗压强度、落下强度和爆裂温度较高,满足生产的要求。

表4的造球实验含铁原料选用75%弓磁配加25%弓赤,在配加不同添加剂情况下进行造球试验。

表3 弓磁配加不同膨润土造球试验结果

| 编号 | 精矿种类 | 配比/% | 添加剂种类 | 配比/% | 生球水分/% | 生球抗压强度/ N·个 ⁻¹ | 生球落下次数 | 生球爆裂温度/℃ |
|----|------|------|---------|------|--------|------------------------------|--------|----------|
| 1 | 弓磁 | 100 | 鞍钢现用膨润土 | 4 | 9.22 | 9.21 | 11.45 | 425 |
| 2 | 弓磁 | 100 | 建平钠基膨润土 | 1.5 | 9.42 | 11.17 | 14.90 | 225 |
| 3 | 弓磁 | 100 | 新钙基膨润土 | 2 | 9.10 | 9.41 | 7.30 | >500 |
| 4 | 弓磁 | 100 | 新钙基膨润土 | 3 | 9.31 | 10.49 | 16.40 | 450 |
| 5 | 弓磁 | 100 | 新钠基膨润土 | 2 | 9.81 | 8.82 | 19.10 | <200 |
| 6 | 弓磁 | 100 | 新钠基膨润土 | 3 | 11.08 | 变形 | >20 | <200 |

表4 75%弓磁配加25%弓赤配加不同添加剂系列造球试验结果

| 编号 | 添加剂种类 | 配比/% | 生球水分/% | 生球抗压强度 N/个 ⁻¹ | 生球落下次数 | 生球爆裂温度/℃ |
|----|---------|------|--------|-----------------------------|--------|----------|
| 7 | 鞍钢现用膨润土 | 4 | 8.98 | 10.49 | 10.60 | 425 |
| 8 | 建平钠基膨润土 | 1.25 | 8.90 | 10.88 | 7.10 | 275 |
| 9 | 新钙基膨润土 | 2 | 9.06 | 10.98 | 5.30 | 400 |
| 10 | 新钙基膨润土 | 3 | 9.41 | 12.74 | 11.50 | 400 |
| 11 | 新钙基膨润土 | 1.60 | 9.00 | 12.64 | 9.00 | 400 |
| | 新钠基膨润土 | 0.80 | | | | |

由表4可知,75%弓磁配加25%弓赤混合矿,配加1.25%建平钠基膨润土,与配加4%鞍钢现用膨润土的生球性能比较,抗压强度有所提高,落下强度和爆裂温度降低。分别配加3%新钙基膨润土、1.6%新钙基膨润土与0.8%新钠基膨润土混合进行造球,生球的抗压强度和爆裂温度较高,都能满足生产的要求。配加2%新钙基膨润土时,生球的落下强度偏低,勉强满足生产的要求。

根据以上造球试验结果分析,配加钠基膨润土可以降低膨润土用量,生球的抗压强度和落下强度能够满足生产要求,但生球的爆裂温度较低。配加钙基膨润土造球,用量较配加钠基膨润土增加,生球的抗压强度和落下强度满足生产要求时,生球的爆裂温度明显提高。

综上所述,配加3%的新钙基膨润土、1.6%新钙基膨润土+0.8%新钠基膨润土,生球性能各项指标能够满足生产要求。

4.2 焙烧实验

根据生球性能,选择合适的生球,按照现场生产焙烧球团工艺制度(见图2)进行焙烧实验,并对成品球进行抗压强度测定(表5)、化学成分测试(表6)和矿相观察(图3和图4)。

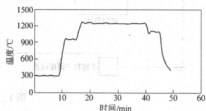


图2 焙烧温度控制曲线

表5 成品球抗压强度

| 编号 | 生球编号 | 精矿种类 | 添加剂种类 | 膨润土配比/% | 成品球抗压强度/N·个 ⁻¹ |
|----|------|-------------|--------|---------|---------------------------|
| A | 3 | 弓磁 | 新钙基膨润土 | 2.0 | 2454.40 |
| B | 4 | 弓磁 | 新钙基膨润土 | 3.0 | 2136.53 |
| C | 9 | 75%弓磁+25%弓赤 | 新钙基膨润土 | 2.0 | 2163.80 |
| D | 10 | 75%弓磁+25%弓赤 | 新钙基膨润土 | 3.0 | 2589.93 |
| E | 11 | 75%弓磁+25%弓赤 | 新钙基膨润土 | 1.6 | 2655.13 |
| | | | 新钠基膨润土 | 0.8 | |

表6 球团矿的化学成分(%)

| 编号 | TFe | FeO | SiO ₂ | CaO | Al ₂ O ₃ | MgO | S | P |
|----|-------|------|------------------|------|--------------------------------|------|-------|------|
| B | 67.57 | 3.15 | 5.03 | 0.20 | 0.60 | 0.24 | 0.001 | 0.01 |
| D | 67.36 | 2.88 | 5.16 | 0.19 | 0.60 | 0.24 | 0.001 | 0.02 |

通过冶金性能测试和矿相观察得知,B和D球团化学成分基本相同,组织结构基本相似,两种球团矿FeO含量较高,还原性较差,还原度都小于60%,这与链算机预热段时间不够和热量供给不足有关。低温还原粉化指标较好,两种球团矿的RDI_{1+3,15}指标都超过90%,RDI_{0.5}低于5%。两种球团矿还原线膨胀和体膨胀都较低。

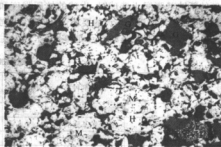


图3 球团矿外层组织结构

H—赤铁矿;M—磁铁矿;G—脉石

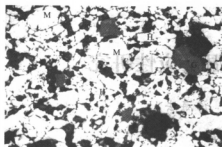


图4 球团矿核心组织结构

H—赤铁矿;M—磁铁矿;G—脉石

两种球团矿的软化开始温度较低,都低于1000℃,软化区间分别为173℃和178℃;滴落温度分别为1401℃和1393℃,软化区间和滴落温度基本相同。两种球团矿最大压差都较高,都达到13 kPa以上,这与球团矿的还原性有关,一般还原性差的球团矿在还原过程中较多的FeO与SiO₂生成低熔点的渣相,因此球团矿的总特性值较高,对高炉冶炼可能产生不利影响。

5 结论

(1) 现在采用的膨润土蒙脱石含量、膨胀倍数、胶质价、吸水率等指标均低,添加此种膨润土造球,需较高的配量。

(2) 使用新钙基膨润土,能够将膨润土的配加量降到3%,生球的各项指标能够满足工艺要求。新钠基膨润土配加2%,生球的抗压、落下强度都能满足工艺要求,但爆裂温度太低。

(3) 全弓磁4号球团和配加25%弓赤10号球团的冶金性能和矿物结构基本相同,都能满足高炉生产的要求,但球团矿的还原性较低,低温还原粉化率和还原膨胀率,焙烧性能较差。

(4) 以现有的焙烧制度,对于100%的磁铁矿精矿,成品球团矿的抗压强度能够大于2000 N,唯FeO含量较高。配加25%赤铁矿精矿后,可以保持现在的温度水平,但要增加热量供应。

参考文献

- 肖琪. 球团矿理论与实践. 长沙: 中南工业大学出版社, 1991: 3-6
- 叶匡吾. 生产高质量的球团矿. 烧结球团, 1999, 24(3): 5, 18-22
- 许洪兴. 发展我国铁矿球团的原料及对策. 烧结球团, 2002, 27(2): 1-4

... (The text in this block is extremely faint and largely illegible, appearing to be a continuation of the article or a separate section.) ...

... (The text in this block is also extremely faint and largely illegible, continuing the discussion or providing additional context.) ...

高炉内球团矿的高温反应性研究

吴胜利 田筠清 许海法

(北京科技大学)

摘 要: 球团矿作为高炉炼铁常用的含铁炉料,其冶金性能已经为广大的炼铁工作者所熟悉,但是对于球团矿在高炉高温区同其他含铁炉料尤其是烧结矿的交互作用却很少研究。本文在研究球团矿、烧结矿以及它们组成的混合炉料软熔特征的基础上,着重考察了球团矿与烧结矿的高温交互反应现象。研究结果表明:球团矿与烧结矿在高炉高温区存在着复杂的交互反应,两者交互反应的结果改变了单一球团矿软化性能差的特征,明显改善综合炉料的软化性能。

关键词: 高炉 炼铁 球团矿 烧结矿 高温反应性

The Research on High-temperature Reactivity of Pellet in Blast Furnace

Wu Shengli Tian Yunqing Xu Haifa

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: The metallurgy performance of pellet which is the main ferrous burden of blast furnace, has been familiar with many ironmaker, but the research on mutual reactivity between pellet and the other ferrous burden, especially sinter, in high-temperature zone was very little. In this paper, on the basis of softening property tests of pellet, sinter and mixed ore in laboratory, the research of mutual reactivity between pellet and sinter is paid attention to. The research result indicates that complicated mutual reactivity will happen between pellet and sinter, as the result, the weak softening-property of single pellet is changed, and the softening property of synthetic burden is improved apparently.

Keywords: blast furnace ironmaking pellet sinter high-temperature reactivity

1 引言

球团矿是现代高炉所使用的一种重要含铁炉料,在高炉含铁炉料结构中具有重要地位。我国的高炉炼铁技术经过几十年的积累和发展,逐渐形成了以高碱度烧结矿为主、配加酸性球团矿和块矿的炉料结构,并获得了良好的技术经济指标和经济效益^[1]。

球团矿作为高炉使用的酸性炉料,与天然块矿相比,它具有诸如含铁品位高、 SiO_2 含量低、以及机械强度高许多优点^[2]。正是这些优点奠定了现代高炉炉料结构中球团矿的重要地位,进而促使国内外炼铁工作者对球团矿进行了比较深入系统的研究。人们发现虽然球团矿有众多的优点,但是相对于高碱度烧结矿而言,酸性氧化球团矿在冶金性能上有其固有的不足,突出表现在其软化性能较差,即它的软化开始温度较低,软化区间相对宽,以及软熔过程中的气体阻力损失高。这些问题使得人们在使用球团矿时有所顾虑,在一定程度上限制了球团矿在高炉中的使用。

然而,随着高炉炼铁精料技术的发展,对入炉铁矿石品位的重视程度日益提高。另外,高品位的天然块矿资源逐渐枯竭,球团矿作为替代天然块矿的酸性炉料,其在高炉炉料结构中的地位将会越来越重要。事实上,球团矿在欧洲和印度的一些高炉上得到了广泛的使用,其炉料结构中球团矿的比例能够达到 50% 的水平,并且各项技术指标也很好。

从高炉冶炼需求以及含铁原料的特点来看,较为理想的高炉炉料结构应该是含铁炉料的多元组合,高炉趋向于使用综合炉料。北京科技大学方面通过大量的实验研究及分析考察,认为高炉含铁炉料之间在高炉高温区存在着复杂的交互作用^[3],正是这一高温交互作用使得综合炉料具有较为优良的冶金性能^[4,5]。因此,球团矿与烧结矿的高温交互作用应当作为一个重要的课题加以研究,以球团矿与烧结矿在高炉内的相互作用为突破口,从机理方面探索它们之间的作用形式和规律,在技术方面深入研究它们各自的反应程度,为高炉含铁炉料的优化奠定理论基础和提供技术对策。

2 实验方法

在高炉高温区内,如果两种炉料发生交互反应,则生成低熔点物质,两种单一炉料的软化特征必然会随之改变。因此,可以通过对比单种炉料和混合炉料的软化特征的变化来考察是否有高温交互反应的发生。

炉料的软化特征,可以通过试样加热前后的体积收缩率来表示。试样置于红外线高温实验炉(见图1)中,在模拟高炉炉料加热速度下升温。在不同的实验温度下,分别测定试样的体积收缩率。规定试样收缩率10%时的温度为软化开始温度,收缩率为30%时的温度为软化终了温度,两者之间的温度差则定义为该试样的软化区间。



图1 红外线快速高温实验炉

本实验选用的试样有进口球团矿 P-A、P-B、P-C、P-D 和某钢铁厂的高碱度烧结矿 S-A。其中,四种球团矿中 P-A 为酸性球团矿,其他三种为碱性球团矿。各试样化学成分见表1。

表1 实验用原料化学成分(%)

| 名称 | 代号 | TFe | FeO | CaO | SiO ₂ | Al ₂ O ₃ | MgO | P ₂ O ₅ | S |
|-----|-----|-------|------|------|------------------|--------------------------------|------|-------------------------------|-------|
| 球团矿 | P-A | 57.69 | 7.71 | 9.26 | 5.04 | 1.66 | 1.67 | 0.120 | 0.010 |
| | P-B | 65.80 | 0.25 | 0.80 | 3.08 | 0.66 | 0.92 | 0.060 | 0.005 |
| | P-C | 65.16 | 0.10 | 1.71 | 2.11 | 0.90 | 0.21 | 0.080 | 0.010 |
| | P-D | 66.02 | 0.30 | 2.00 | 1.60 | 1.00 | 0.06 | 0.060 | 0.010 |
| | P-D | 65.21 | 0.32 | 2.28 | 2.01 | 0.80 | 0.05 | 0.050 | 0.010 |

3 球团矿与烧结矿的高温交互作用

3.1 单一炉料及固定配比下混合料的软化特征

为了考察球团矿与烧结矿在高炉内是否存在高温交互作用,首先对单一炉料及固定配比下混合炉料的软化特征进行了试验研究。混合炉料是由球团矿与烧

结矿按照高炉入炉料 1.50 的实际碱度搭配而成。通过对实验结果的处理得到各单一球团矿及其综合炉料的软化特征,见表2。

表2 综合炉料的软化特征的计算结果

| 原料代号 | 单种球团矿 | | | 综合炉料(球团矿+烧结矿) | | |
|------|----------|----------|--------|---------------|----------|--------|
| | 开始软化温度/℃ | 软化终了温度/℃ | 软化区间/℃ | 开始软化温度/℃ | 软化终了温度/℃ | 软化区间/℃ |
| P-A | 1033 | 1171 | 138 | 1118 | 1222 | 104 |
| P-B | 1093 | 1298 | 205 | 1144 | 1269 | 125 |
| P-C | 1158 | 1285 | 127 | 1159 | 1260 | 101 |
| P-D | 1092 | 1261 | 169 | 1140 | 1254 | 114 |
| S-A | 1167 | 1252 | 85 | | | |

从表2中列出的单一炉料和综合炉料的软化特征可以看出,综合炉料的软化特征比单一的球团矿有了比较明显的改善,表现为软化开始温度的升高、软化区间的变窄。综合炉料的软化特征介于单一球团矿和烧结矿之间,但并不是两种单一炉料的软化特征数值按比例简单的组合。事实上,在下面的实验研究中会发现混合炉料的体积收缩率总是大于同一温度下两种单一炉料的体积收缩率按混合比例加权计算出的体积收缩率。这些现象说明球团矿与烧结矿在高温下发生了复杂的交互反应,这种交互反应的结果使得综合炉料的软化特征更接近于烧结矿的水平。

从以上实验结果中,还发现另外一种重要现象,即不同的球团矿与烧结矿组成的综合炉料其软化特征相对于单一的球团矿的改善幅度也各不相同。这说明不同的球团矿与烧结矿的高温交互作用是不同的,也即是球团矿的反应强度的不同。这种现象为通过比较球团矿的高温反应性来选择合适的球团矿,优化高炉炉料结构提供了重要的理论依据。

3.2 不同球团矿配比下的混合料的软化特征

为了进一步考察球团矿在高温区是否与烧结矿发生交互反应,进行了不同球团矿配比下混合料的软化特征实验研究。

在本实验研究中,将球团矿与烧结矿按照不同比例两两混合组成混合炉料,并在 1200℃ 的温度下进行软化特征实验研究。球团矿配比如分别为 0、20%、50%、80%、100%,实验结果见图2~图5。

如果球团矿与烧结矿没有交互反应的发生,那么混合料的体积收缩率应该是单一球团矿和单一烧结矿的体积收缩率按照配料比例加权计算出的结果,反映在软化特征曲线上应该是一条直线。

从以上四种球团矿分别与烧结矿组成的混合矿的软化特征可以看出,混合矿的体积收缩率曲线与球团矿和烧结矿按照物理混合所对应的体积收缩率曲线出

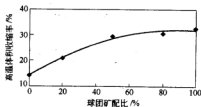


图2 P-A与SA混合料的软化特征

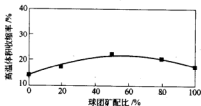


图3 P-B与SA混合料的软化特征

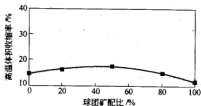


图4 P-C与SA混合料的软化特征

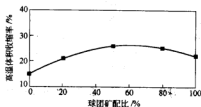


图5 P-D与SA混合料的软化特征

现了明显偏离的现象,且属于正偏差,这种现象说明球团矿和烧结矿发生了明显的交互反应。

从四种球团矿和烧结矿组成的混合矿的高温体积收缩率曲线来看,无论是酸性球团矿还是碱性球团矿,它们与烧结矿组成的混合矿都在50%附近偏离其物理混合体积收缩率最大,这说明在该比例混合下,两种炉料的高温交互作用最为剧烈,它们的化学反应进行的也最为充分。

3.3 球团矿与烧结矿高温反应性的评价

根据不同比例的球团矿与烧结矿组成的混合炉料软化时表现出的规律性,本文给出高炉高温区内球团

矿高温反应性的定义及评价方法。

在1200℃的温度下球团矿与给定烧结矿等比混合后,混合炉料的体积收缩率与同一温度下两种单一炉料的体积收缩率的加权平均值即物理混合体积收缩率的差再除以物理混合体积收缩率,即因交互反应引起的体积收缩率的增量与物理混合体积收缩率的比值,定义为高温区内球团矿与烧结矿的高温反应性,其强度的大小可以用高温交互反应性指数(PRI)表示。

$$PRI = \frac{\eta_{50\%} - (\eta_S + \eta_P)/2}{(\eta_S + \eta_P)/2} = \frac{2\eta_{50\%} - (\eta_S + \eta_P)}{\eta_S + \eta_P} \quad (1)$$

式中 $\eta_{50\%}$ ——球团矿与烧结矿等比混合料在1200℃时的体积收缩率;

η_S ——烧结矿SA在1200℃时的体积收缩率;

η_P ——球团矿在1200℃时的体积收缩率。

根据式(1)定义出的球团矿高温反应性的评价方法,对本实验选用的四种球团矿分别进行了其高温反应性指数(PRI)的计算,计算结果如图6所示。

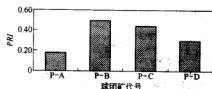


图6 不同球团矿高温反应性指数(PRI)比较

从图6可以看出,各种球团矿的高温反应性是存在着差异的。其中酸性球团矿的高温反应性指数最小,碱性球团矿随着碱度的升高其高温反应性指数有降低的趋势。

从物理化学的相关理论可知,一个化学反应进行是由多种环节衔接而成的,如果有一个环节制约了整个化学反应的进程,那么这个环节就是限制性环节,整个化学反应的速度就受该环节所制约。酸性球团矿与高碱度烧结矿的高温交互反应过程中,化学成分的区别不是其高温交互反应的控制性环节,而反应物质向反应界面的扩散才是两者高温交互反应的限制性环节。由于酸性球团矿的结构比较致密,因而其高温反应性相对于碱性球团矿较低。

碱性球团矿由于微观结构比较疏松,因此反应物质的扩散不是化学反应的限制性环节,反应物的浓度即化学反应的推动力成为影响化学反应的主要因素。随着球团矿碱度的提高, SiO_2 含量相对降低, CaO 含量相对升高,高温反应性有降低的趋势。

4 影响球团矿高温反应性的因素分析

球团矿的高温反应性表征的是球团矿与其他含铁

炉料之间的一种复杂的交互作用。因此,影响球团矿高温反应性的因素很多。一般而言,球团矿高温反应性主要受其化学成分、碱度、还原度、微观结构以及温度等方面的影响:

(1) 化学成分。化学成分是影响球团矿高温反应性的决定性因素,发生化学反应的各种物质是否充足,直接关系到化学反应发生是否有足够的推动力,尤其是对含铁炉料软化特征有重要影响的 SiO_2 的含量。一般来说, SiO_2 的含量越高,则作为化学反应发生的推动力就越大,该球团矿所表现出来的高温反应性就越强。

(2) 二元碱度。一般来说,球团矿自身的碱度越高,与高碱度烧结矿进行交互反应所具有的推动力就小,球团矿的高温反应性就相对较弱。

(3) 还原度。还原度也是影响球团矿高温反应性的因素^[6]。一般来说,还原度的影响主要体现在对低熔点物质的影响上。球团矿的还原度越高,生成低熔点的物质就越少,则交互反应的动力学条件变差,高温反应性就越小。

(4) 微观结构。如果说化学成分对球团矿高温反应性的影响体现在化学反应发生的推动力上,那么微观结构的影响则体现在反应物质的扩散条件上^[7]。一般来说,球团矿的微观结构越疏松,孔隙度越大,则反应物质向反应界面的扩散就越容易,化学反应进行的速度就越快,球团矿表现出的高温反应性就越强。

(5) 温度。温度越高,化学反应速度常数和扩散系数也越大,含铁炉料之间发生化学反应的动力学条件也就越充分。因此温度越高,球团矿越容易发生交互反应,从而其高温反应性也越强。

以上从球团矿的化学成分、碱度、还原度、微观结构以及温度等方面对球团矿的高温反应性的影响因素进行了定性讨论,我们知道含铁炉料在高温下进行复杂的交互作用,影响因素很多,对于不同种类的含铁炉料其主要影响因素也不同。因此,在判断球团矿高温反应性的影响因素时,不能仅从一个方面来看,而应该从机理上把握交互反应的限制性环节,以确定主要的

影响因素。

5 结论

(1) 球团矿和高碱度烧结矿存在着化学成分和酸碱性的差异,在高炉高温区它们之间必然发生高温交互反应。因此只注重单一含铁炉料的冶金性能是不全面的,需要掌握它们在高炉高温区的交互反应特性。

(2) 球团矿的高温反应性是本研究首次提出的新概念,它表征的是不同球团矿与其他含铁炉料在高温下进行交互反应的能力,也是反映改善单种球团矿软熔特性的能力。球团矿的高温反应性可以通过测定其高温反应性指数(PRI)予以评价。

(3) 综合炉料的软熔性能不仅与各种球团矿、烧结矿的自身软熔特性有关,而且与球团矿的高温反应性密切相关。因此,在选择和使用球团矿时,应该引入高温反应性这一新的评价指标。

(4) 一般而言,球团矿高温反应性主要受其化学成分、碱度、还原度、微观结构以及温度等方面的影响。在判断球团矿与其他含铁炉料高温反应性影响因素时,应综合考虑各个因素的影响。

参考文献

- 1 周传典,主编.高炉炼铁生产技术手册.北京:冶金工业出版社,2002
- 2 王铁国,主编.高炉生产知识问答.第2版.北京:冶金工业出版社,2004
- 3 吴胜利,孙金铎,等.高炉高温区内烧结矿与块矿交互反应性的新概念.见:冶金研究,北京:冶金工业出版社,2005
- 4 [加]卢维高,编.高炉炉料结构译文集.周取定,李希超,等译.北京:冶金工业出版社,1987
- 5 Hooy P L, Sterneland J, Hallin M. Evaluation of high temperature properties of blast furnace Burden. 1st International Meeting on Iron-making, Belo Horizonte, Brazil, September 24-26, 2001
- 6 Ichiro Shigeki, Shoji Shirouchi, Kunihiko Tokutake, Nobuhiro Hasegawa. Study and improvement of reduction and melt-down properties of pellets. ISIJ International, 1990, 30(3): 199
- 7 Yoshiaki Iguchi, Shohei Yokomoto. Kinetics of the reactions in carbon composite iron ore pellets under various pressures from vacuum to 0.1 MPa. ISIJ International, 2004, 44(12): 2008

新钢焦化炼焦配煤工艺优化

熊国兰^{1,2} 吴 铿¹ 程兆源² 李 晓¹ 张 飞¹ 郑 涛¹

(1 北京科技大学 2 江西新余钢铁公司焦化厂)

摘 要: 介绍了新钢焦化炼焦配煤工艺的两个优化点:一是利用液力耦合器调节粉碎机转速,稳定配合煤细度;二是配煤工艺实现闭路电视监控和传送阻塞报警系统,提高劳动生产率。在同行业中具有创新意义。

关键词: 配煤工艺 液力耦合器 细度 监控 报警系统

The Optimization of Coking and Coal Blending Process in Xin Steel

Xiong Guolan^{1,2} Wu Keng¹ Cheng Zhaoyuan² Li Xiao¹

Zhang Fei¹ Zheng Tao¹

(1 University of Science and Technology Beijing 2 Coke-oven Plant, Xin Steel)

Abstract: Two optimization points are introduced in this paper. The first is to adjust the rotational speed of the comminutor through hydrodynamic coupling, which leads to a stable fineness of pulverized coal. The second is that closed-circuit television and transmission-blocking warning system are installed to monitor the coal blending process, which may increase the labor efficiency. This is a creative study in steel industry.

Keywords: coal blending process hydrodynamic coupling fineness monitor warning system

1 引言

随着炼铁高炉的大型化和高炉喷煤量的不断提高,焦炭在高炉中的热源作用和还原剂作用将不同程度地被所喷吹煤粉所代替,唯有焦炭在高炉内的支撑骨架作用将进一步加强^[1,2]。

2004~2005年全国有相当规模的焦炉建成投产,炼焦用洗精煤供应紧张局势一直未缓解,地处赣中的江西新钢焦化厂洗精煤的供应矛盾尤其激烈。为了生产合格的焦炭,优化配煤质量和配煤工艺设备技改是新钢焦化人员始终如一的工作。

新钢焦化厂建立于1970年7月,经过35年的不断发展,现拥有192孔4座JN43-80型焦炉,年产焦炭

130万t,全国排名第27位,年耗洗精煤185万t。

2 新钢焦化配煤工艺简介

新钢焦化配煤工艺自建厂以来经过了两次大的改造:一是2000年从门型吊抓斗卸车改为螺旋卸车机卸煤,卸车能力大大提高;二是2003年的煤厂东扩,煤场储煤量增加了3万t。该工艺现有的特点是:

- (1) 工艺流程长,主要皮带运输机有22条;
- (2) 皮带机运行速度快,一系统皮带机带速2m/s,二系统皮带机带速1.6m/s;
- (3) 洗精煤堆密度较小,加上带速快,致使皮带机运行中粉尘大、余煤清除量大。

新钢配煤工艺流程见图1。

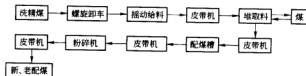


图1 配煤车间工艺简图

3 炼焦配煤工艺优化的提出

新钢公司近两年相继完成了第一期、第二期技术改造,为该公司创优、做强、做大的奋斗目标打下了良好的基础。今年该公司提出了第三期技改的目标,目标要求相关改扩建单位要在不增加定员的基础上开展,焦化厂在第三期技改中将增加一条配煤、炼焦、回收、动力为主的生产线。对配煤系统而言,只有通过自动控制,提高劳动生产率,才能打破原有1~2人看守一条皮带机的传统人员配置。

粉碎机在焦化行业是控制配合煤细度的主要设备,2000年新钢焦化改造后使用的粉碎机是PFCK可逆反击锤式粉碎机。调节细度的手段有改变锤头的排列方式、调节反击板与锤头间的距离,可调性差,细度波动范围在68%~84%之间,细度稳定率只有76%。这影响了焦炉的生产工艺和产品回收工艺问题的排查。配合煤细度指标及其稳定率一度成为人们争议的焦点问题,提高配合煤细度稳定率的攻关项目列入新钢焦化厂2003年以来的主攻项目。炼焦学理论认为,配合煤的细度是影响焦炭质量的一个指标。

4 方案的实施

4.1 焦化厂配煤车间闭路电视监控与传动阻塞报警系统的实施

新钢焦化配煤工艺流程因其特有的工艺特性,要实现无人看守皮带机运行,必须解决以下问题:一是带速快,洗精煤从下料斗进入下一皮带机时的冲量大,洗精煤的堆密度只有 0.83 t/m^3 所引起的皮带跑偏。二是进厂洗精煤都有一定的黏度,因回采工艺不同含有不同的杂物,极易产生堵斗,堵斗问题必须解决。三是配煤工艺流程的全过程都是通过皮带机的机械传动来完成,皮带机的运行要尽可能掌控,以杜绝设备故障。通过考察论证并借鉴已有的成熟经验,运用自动控制与闭路电视可满足上述条件。2005年元月,杭州魏海程控通讯设备有限公司中标承担焦化厂配煤车间闭路

电视监控与传动阻塞报警系统的工程实施,于2005年3~5月中旬完成了该工程,5月下旬调试,6月正式投入使用。

焦化厂配煤车间闭路电视监控与传动阻塞报警系统原理有两个主要功能。第一,在配煤工艺流程现场主要中转站和皮带机安装配有云台和高清晰电动三维可变镜头的摄像机,对其运行情况进行集中监管,可在第一时间得到运行现状。第二,通过防堵斗检测,在预定点布设的堵斗监测器检测到有堵现象时,自动打开料斗上的震动器,以缓解堵斗,震动器限时工作后,堵斗现象消失,系统将继续工作;震动器限时工作后,堵斗现象未消失,信号自动连接传输控制系统,按工艺要求停机,中控人员根据所收到的信号,通知有关人员排除堵斗隐患。安装摄像机的位置为:3号皮带机、4号皮带机尾、7号A皮带机头、7号B皮带机头、8号皮带机、9号皮带机尾、10号皮带机、14号皮带机头、15号皮带机、17号皮带机、18号皮带机、19号皮带机、老6号皮带机。

4.2 可调速液力耦合器在粉碎机上的运用

众所周知,可调速液力耦合器广泛用于气体或液体输送的管道设备上,目的是节能。在固体介质运输工艺中使用在国内还没有经验,新钢焦化厂有关部门技术人员勇于创新,分别于2004年3月和7月完成了对1号、2号粉碎机的液力耦合器改造。把限矩型液力耦合器改造为可调速型液力耦合器。

原两台粉碎机是通过限矩型液力耦合器与三相异步电机YKK5601-8作为传动联结组件,限矩液力耦合器起到保护电机的作用。

可调速型液力耦合器的调速原理:当泵轮和涡轮工作时因其速度差(滑差)产生液力传动,耦合器在以2%~3%的滑差传递全部的功率,通过导管位置的改变来改变输出转速,来调节泵轮和涡轮组成的工作腔的油量产生不同的滑差,进行无级变速。可调速型液力耦合器主要技术参数见表1。

表1 可调速型液力耦合器主要技术参数

| 规格 | 输入转速 $/\text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ | 传递功率 范围/kW | 额定转差 率/% | 无级调速 范围 | 供油泵 $/\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ | 箱体最大 容积/L | 供油压力 /MPa | 油进出口工作 温度/ $^{\circ}\text{C}$ |
|------------|---|---------------|-------------|------------|--|--------------|--------------|----------------------------------|
| YOTCP-1050 | 750 | 175~535 | 1.5~3 | 1~1/5 | 250 | 880 | 0.05~0.35 | ≤ 88 |

5 效益评价

焦化厂配煤车间闭路电视监控与传动阻塞报警系统于2005年6月平稳运行了一个月,7月该车间对全体皮带系统进行了全岗位竞聘,裁员40人,安排他们清理皮带机余煤,奖金收入是在岗人员的60%。一方

面提高了全员劳动生产率,另一方面员工的收入差距拉开,有利于提高员工的劳动积极性,达到了预期的效果。

可调速液力耦合器用于新钢焦化厂配煤粉碎机使用以来,配合煤细度稳定率从原来的76%提高到现在的90%,配合煤堆密度增加了 11 kg/m^3 ,增加了焦

炭产量。该厂回收车间焦油油水不分、脱水困难的现象再未发生;焦炉上升管堵塞现象也有所改善,对比见图2。主要是焦炭的产量和质量比去年同期有所提高,详见表2和图3~图5。

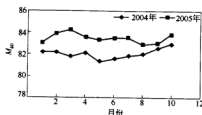


图2 新钢焦化厂2004年、2005年 M_{40} 对比图

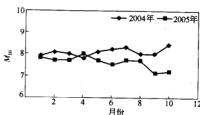


图3 新钢焦化厂2004年、2005年 M_{10} 对比图

从四个对比图中可看出,2005年焦炭质量及其稳定性好于2004年。在不考虑其他因素的影响,按配合煤堆密度增加使高炉增产和7号、8号高炉焦比下降(该焦化厂焦炭全部供7号、8号高炉使用)计算所得的绝对经济效益如下:

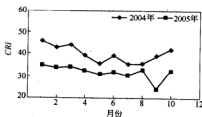


图4 新钢焦化厂2004年、2005年 CRI 对比图

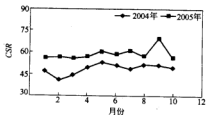


图5 新钢焦化厂2004年、2005年 CSR 对比图

每月增产焦炭量: $23.9 \times 11 \div 1000 \times 68\% \times 264 = 42.905 \text{ t}$;

高炉每月焦比下降节约焦炭量: $15680 \times 7.8 \div 1000 = 122.304 \text{ t}$;

新钢公司焦炭内部结算价格 1100 元/t;

年平均经济效益 = $(42.905 + 122.304) \times 12 \times 1100 = 21820758.8 \text{ 元} = 218.21 \text{ 万元}$;

可见,此次对配煤工艺的改造优化是成功的,值得在同行业中推广应用。

表2 2004年1~10月和2005年1~10月产量、质量对比表

| 年份 | 名称 | 1月 | 2月 | 3月 | 4月 | 5月 | 6月 | 7月 | 8月 | 9月 | 10月 | 平均值 |
|------|----------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| 2004 | M_{40} | 82.2 | 82.2 | 81.8 | 82.2 | 81.3 | 81.6 | 81.8 | 82.0 | 82.6 | 83.0 | 82.0 |
| 2005 | M_{40} | 83.0 | 83.9 | 84.2 | 83.6 | 83.3 | 83.5 | 83.5 | 82.9 | 83.0 | 83.8 | 83.5 |
| 2004 | M_{10} | 7.9 | 8.1 | 8.0 | 7.8 | 8.1 | 8.2 | 8.3 | 8.0 | 8.0 | 8.4 | 8.1 |
| 2005 | M_{10} | 7.8 | 7.7 | 7.7 | 8.0 | 7.7 | 7.5 | 7.7 | 7.7 | 7.1 | 7.2 | 7.6 |
| 2004 | CRI | 45.7 | 42.4 | 43.8 | 39.2 | 35.1 | 39.2 | 35.2 | 35.0 | 38.6 | 41.5 | 43.8 |
| 2005 | CRI | 34.6 | 33.5 | 33.7 | 32.0 | 30.4 | 31.5 | 29.8 | 32.4 | 24.1 | 32.6 | 28.6 |
| 2004 | CSR | 46.6 | 40.2 | 43.8 | 49.4 | 53.1 | 50.9 | 48.5 | 51.6 | 51.0 | 49.8 | 48.9 |
| 2005 | CSR | 55.8 | 56.8 | 55.7 | 56.7 | 60.4 | 58.4 | 61.3 | 57 | 69.3 | 55.9 | 64.5 |

注:焦炉的有效容积 23.9 m^3 ,日均出炉数 264 炉,月平均结焦率 68%;7号、8号高炉月均产量 15680 t,焦比与2004年同期平均下降 7.8 kg/t。

6 遗留问题

(1) 因工艺特性决定,一些皮带机存在坡度,即使摄像头拥有电动三维可变镜头,皮带机可控面还是存在死角,今后要在爬坡皮带机通廊上多点布设摄像头。

(2) 可调速型液力耦合器在夏季运行时油温偏高,即使2005年7月将两台粉碎机的油冷却器并联使

用,夏季运行油温偏高问题仍然存在,下一步工作要找到提高循环油量的可行性办法。

参考文献

- 周仰南,赵俊国. 炼焦煤性质与高炉焦炭质量. 北京:冶金工业出版社, 2005
- 陈勇. 煤炭性质、分类和利用. 北京:化学工业出版社, 2001

高产能高炉内物质流变化的解析及鼓风参数匹配技术的探讨

吴胜利 呼晓明 陈辉

(北京科技大学)

摘 要: 解析炉内物质流状况是研究高炉炼铁过程及强化冶炼的基础。本文以炉热指数模型为基础,构建了风量、富氧率和煤粉量计算模块,并利用 Visual C++ 语言编制了计算机程序,程序的计算结果与现场的生产数据间的偏差较小;理论计算结果表明,变化富氧率对炉内物质流的影响显著。在此基础上进一步分析了富氧和喷煤对物质流状况的综合影响。探讨了大型高炉在利用系数为 $2.7 \text{ t}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 的水平,限定炉腹煤气量、理论燃烧温度等的条件下,风量、富氧率和喷吹煤粉量等鼓风参数的合理匹配问题。

关键词: 高炉 富氧 高利用系数 鼓风参数

Analysis of Mass Flow in Blast Furnace with High Productivity and Discussion on Matching Technology of Blasting Parameters

Wu Shengli Hu Xiaoming Chen Hui

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: Study on ironmaking process and intensive smelting is based on analysis of mass flow condition in blast furnace. In this paper, at first, based on the model of hearth thermal state parameter, a computer program, including calculating modules of wind, oxygen enrichment and pulverized coal injection, is compiled by using Visual C++ language, and the calculating value is close to the process data respectively. Secondly, theoretical calculating result shows the process of oxygen enrichment has remarkable effect on mass flow. The study goes further to analyse the integrative effect of oxygen enrichment and pulverized coal injection on the mass flow in blast furnace. At last, the problem on rationally matching the blasting parameters such as wind volume, the rate of oxygen enrichment and the amount of pulverized coal injection is discussed under the productivity $2.7 \text{ t}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ of large-scale blast furnace, the limiting gas volume in bosh and the adiabatic flame temperature.

Keywords: blast furnace oxygen enrichment high productivity WV blasting parameter

1 引言

近年来,市场对钢材的需求量不断增加,推动国内的钢铁行业飞速发展。在钢铁市场的高需求情况下,提高高炉有效容积利用系数是必然的选择。另外,某些钢铁企业的炼铁产能小于后道工序处理的能力,缓解生产“瓶颈”需要增加铁水产量、提高利用系数,以达到钢铁企业内部生产工序间供求平衡。然而,在高炉炼铁指标已达很高水平的今天,进一步提高高炉产能是需要和技术方面有所突破的,深入解析高炉在高产能下的炉内物质流状况以及探讨相应的技术对策,就是一项重要的研究工作。

在接近临界燃料比的情况下提高高炉的有效利用系数,需要从下部鼓入更多的空气或氧气以提高冶炼强度。相应地,高炉顶部会加入更多的炉料,由此将增

加单位时间炉内的物质流量。理论分析认为,风量越大,鼓入的氧量越多,燃烧的焦炭量也越多,故产量就越高^[1]。但是,实际生产中,问题的关键在于如何使高炉接受由此产生的巨大的炉腹煤气量,即需要探讨以高风氧量操作为特征的高产能高炉的炉况稳定、顺行问题。因此,对炉内物质流的解析以及获得相应的技术对策,是确保高炉能够实施高产能的技术基础,故有必要研究之。

近年来,计算机技术已成为高炉控制及理论解析的必备工具^[2]。本文将首先构建计算机模型;其次利用计算机程序解析高炉下部富氧、喷煤、鼓风等单因素变化对物质流的影响;另由于喷煤技术的发展日趋完备,高炉喷吹煤粉代替昂贵的焦炭已成为降低炼铁成本的一项技术^[3],故也有必要讨论综合鼓风即富氧及喷煤对高炉物质流的影响;最后,对某大型高炉利用系数 $2.7 \text{ t}/$

($\text{m}^3 \cdot \text{d}$)这一研究对象,在限定理论燃烧温度、炉腹煤气量等的条件下,针对如何选择鼓风参数进行深入分析,为高炉强化冶炼提供必要的理论基础和技术对策。

2 模型构建及编程实现

日本炼铁工作者开发了炉热指数模型,现场应用效果较好,使得人们对高炉冶炼过程的认识进一步具体化^[4]。在国内宝钢、武钢及首钢等高炉生产实践中,对该模型给予了肯定。炉热指数模型的理论解析,需要进行大量的计算工作,且过程复杂,而计算机可使这一过程简化。为此,本研究在对炉热指数模型进行改进的基础上,建立了基于物流平衡的高炉炉内数据计算模型,并利用 Visual C++ 计算机语言编写了计算程序。应用现场实际数据对计算模型获得的计算结果进行了验证,结果表明两者之间的偏差小于 4%,说明本研究建立的基于物流平衡的高炉炉内数据计算模型是完全可以用于研究工作的。

2.1 计算模型的工作原理

本模型所依据的高炉炉内反应模式、风口燃烧带反应模式、直接还原带反应模式,均参考了相关的炉热指数模型^[5],并根据实际存在的问题进行了改进。

常见的高炉物料平衡计算是在单位生铁的基准上进行的,而高炉工作者更关心时间序列的物料变化趋势。因此,本模型将研究单位时间物质流的变化规律。

模型主要计算流程如图 1 所示。



图1 模型计算流程示意图

依据模型可以从理论上综合解析单位时间内富氧率、风量等因素对铁水生成速度、炉腹煤气量以及风口理论燃烧温度等的影响规律,为进一步解析高炉强化冶炼过程奠定了基础。

2.2 计算模型的实现及关键问题的处理

以基本物理化学模型为基础,列出物理化学反应以及关系式,将其转化为数学模型,然后利用计算机编程知识,将数学模型转换成计算机程序。研究中选用

了 Microsoft 公司的 Visual C++ 语言进行了编程实现,利用编写的计算程序对高炉下部操作的影响规律进行理论解析。

本计算模型为了解析一般性规律,有些参数的确定必须依据生产数据进行符合工艺理论类推,因此有必要设计与计算条件有关的逻辑模块对问题进行求解,如炉顶煤气成分处理模块。在计算一般性规律的时候,可能缺少瞬时现场实际的炉顶煤气成分数据支持,这需要根据已有的现场数据进行合理的类推、反算。通过合理的假设和近似,利用循环计算来求解需要的炉顶煤气成分。

以往计算模块的实现比较容易,只要根据由相关工艺理论给出的计算式,进行软件编程即可。但是,这样的计算忽略了操作参数间变化后的相关影响。而本研究需要建立与计算条件有关的逻辑模块,它的实现难度就相对变大了,这主要是因为计算条件的正确把握方面有难度,同时需要明确程序循环的进出口及判断指标等。为了解决这个问题,本模型设置了专用的计算模块来进行求解。如:煤比循环模块,在进行一般性规律解析时,当变化富氧率的时候,生铁生成速度会改变,而生铁生成速度的变化,又直接使得煤比这一应该固定的参数发生变化,这显然是需要解决的重要问题。为此,我们采用循环计算的方法来保证每次计算的煤比都符合输入参数的要求。

2.3 计算模型的校验

计算程序完成后,输入了某钢厂高炉的实际参数,计算结果同实际的数据进行比较:高炉利用系数的误差在 4% 以下,单位时间内的炉腹煤气量的误差在 2.5% 以下,理论燃烧温度的误差在 1.5% 以下,鼓风动能的误差极小。表明计算结果同实际结果的误差控制在一定范围之内,程序的计算结果对现场实际有较强的适应性。

3 鼓风参数对物流流影响的解析

在本文中,首先分别研究变化富氧率、喷煤量和风量三种单因素对高炉内物流流的影响;其次,研究在不同喷煤量的情况下变化富氧率,即研究富氧率和喷煤同时变化对高炉内物流流变化的影响。以此为研究高炉物流流下鼓风参数的合理选择提供基础信息。

3.1 单个因素影响一般规律

高炉冶炼物流流主要包括两方面:一是下降的固态炉料(矿石和焦炭),在炉腰以下为液态的渣铁;二是上升的高温煤气。在渣量一定的情况下,高炉有效容积利用系数能反映下降的固态和液态物流流情况,而炉腹煤气生成量则表征高炉下部的气体生成量。因此,选择这两个参数来研究以反映高炉内部的物流流

变化情况。图2~图4分别给出了富氧率、喷煤量、风量等变化对高炉内物流的影响规律。

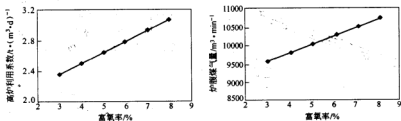


图2 富氧率与高炉内物流的关系图

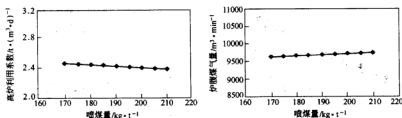


图3 喷煤量与高炉内物流的关系图

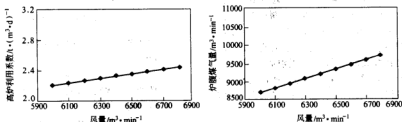


图4 风量与高炉内物流的关系图

从图2可知,在维持风量条件下,高炉有效容积利用系数随着富氧率的增大呈线性态势增加,单位时间内的炉腹煤气生成量增大,且高炉内部的物质流量增加幅度显著。

从图3可以看到,随着喷煤量的增加,高炉有效容积利用系数是减小的,而单位时间的炉腹煤气量是增加的。从整体上来说,增加了煤粉的喷吹量之后,高炉内部的物质流量也是趋于增加的,但在170~210 kg/t的条件下,其增加幅度与提高富氧率的情况相比要小得多。

对于在正常风量下增加风量的情况(见图4),高炉利用系数是增加的,单位时间的炉腹煤气量也是增加的。但增加幅度相对维持风量下的富氧率要小。

3.2 综合富氧率和喷煤的影响规律

改变富氧率、风量及喷吹煤粉量,是高炉冶炼中可

选的主要技术措施,而近年来富氧与喷煤相结合的技术措施更为多数厂家所接受。因而,研究富氧率和喷煤量对高炉利用系数下炉内相关指标的综合影响规律更具意义。本节将对此影响进行深入的考察。主要研究在三组不同的喷煤量(160 kg/t、180 kg/t、200 kg/t)情况下,变化富氧率对高炉利用系数和单位时间炉腹煤气量的影响规律。

图5给出了富氧率和喷煤量对高炉利用系数的综合影响关系。由图5可见,在相同利用系数的需求下,高煤比对应着高富氧率;在同一富氧率下,低煤比更容易获得高的利用系数。

图6给出了富氧率及喷煤量对炉腹煤气量的影响关系。由图6可知,为了控制炉腹煤气生成量,对于维持风量条件下的富氧,高煤比时对应着相对低的富氧率。应当指出,这一结果是在风口理论温度不是限制性环节,且是在维持风量下富氧,又要顾及炉腹煤气生

成量的条件下成立。

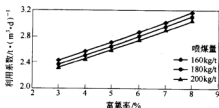


图5 富氧率和喷煤量与高炉有效容积利用系数的关系

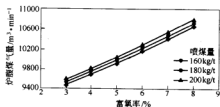


图6 富氧率和喷煤量与单位时间炉腹煤气生成量的关系

由此可见,需要根据实际情况来合理匹配富氧率及喷煤量这两个鼓风参数。若炉腹煤气量的升高是制约高炉生产的环节时,可以在提高富氧率增产的同时适当减少喷煤量;若风口理论燃烧温度升高是限制性环节时,则需要提高富氧率增产的同时适当增加喷煤量,但这时会有减弱增产效果的影响。所以要根据实际情况来判断哪种因素是限制性环节,进而调节相应的参数。

4 高物质流下鼓风参数的匹配

强化冶炼已成为高炉炼铁的重要内容,但对高炉带来的直接影响即是炉内物质流的增加。因而,探讨高物质流下鼓风参数的匹配对提高冶炼效果及经济效益有重要的意义。故本文考察了某大型高炉以利用系数为 $2.7 \text{ t}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 为目标,在限定炉腹煤气量、理论燃烧温度等的条件下,风量、富氧率和喷吹煤粉量等鼓风参数的合理匹配问题。

假设条件:在其他工况条件一致,确保单位时间内入炉风量相等的情况下,三种鼓风参数组合设定为:风量为 $6800 \text{ m}^3/\text{min}$ 、富氧率为 5.5% 的情况简记为A组合;风量为 $6700 \text{ m}^3/\text{min}$ 、富氧率为 5.8% 的情况简记为B组合;风量为 $6600 \text{ m}^3/\text{min}$ 、富氧率为 6.1% 的情况简记为C组合。

图7为不同鼓风参数与炉腹煤气量的关系图,不同鼓风参数与理论燃烧温度的关系如图8所示。从图中可以看到炉腹煤气量、风口理论燃烧温度等因不同

鼓风参数组合而有差别。

由图7可见,吨铁喷煤量增加、富氧率降低且鼓风量增加时,相应的炉腹煤气量增加;在同一炉腹煤气量下,高鼓风量、低富氧率对应着较低的喷吹煤粉量;低鼓风量、高富氧率对应着较高的喷吹煤粉量。

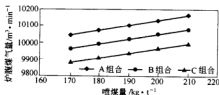


图7 不同鼓风组合下喷煤量与炉腹煤气量的关系比较

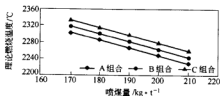


图8 不同鼓风组合下喷煤量与风口理论燃烧温度的关系比较

根据图8可知,吨铁喷煤量增加,理论燃烧温度降低,而减少入炉风量的同时增加富氧率时,理论燃烧温度增加;在同一理论燃烧温度下,高鼓风量、低富氧率对应着低的喷吹煤粉量;低鼓风量、高富氧率则对应着高的喷吹煤粉量。

分析和比较图7,图8所示的三种鼓风参数的组合,可得到如下认识:首先,在炉腹煤气量为限制性环节时,维持风量下富氧的操作方法,即上文所提及的A组合,适宜与相对低的喷煤量配合,此时还有确保炉缸热量收入水平保持在较高水平的作用,有利于高物质流下的炉缸活性。其次,尽管A组合对应较高的风口理论燃烧温度,但是在同一喷煤量下,这三种组合的差值较小。再者,由于A组合中入炉的总风量增加,可带入炉内较多的热量,以弥补下料速度快带来的铁矿石加热和还原的不足。另外,笔者将在其他论文中论述这一操作方法对活跃风口回旋区工作状态以及增加炉内透气、透液通道的重要作用。由此可见,虽然维持风量下富氧的操作方法,会带来相对高的炉腹煤气量,但只要能够适当调整鼓风参数,对高产能高炉的炉况稳定顺行起到重要的作用。

综上所述,富氧率、喷煤量、风量三者之间确实存在一定匹配关系,需要根据具体情况加以考虑和选择。

5 结论

(1) 以炉热指数模型为基础,建立了高炉炉内物质流数据的计算模型,并进行了编程实现。经与现场数据验算,其计算值与实际生产数据偏差很小。

(2) 改变鼓风参数,如富氧率、喷煤和风量,将会引起炉内物质流的变化。在正常生产状况下,提高富氧率对物质流的增加幅度相对最大。

(3) 富氧率、喷煤量、风量三者之间有一定匹配关系,需要根据生产高炉的具体情况加以考虑和选择。

(4) 维持风量富氧的操作方法,辅以喷煤量的调节技术,对高产能高炉的炉况稳定及热量充沛有积极

作用。

参考文献

- 1 王筱留,主编.钢铁冶金学(炼铁部分).北京:冶金工业出版社,2000:235
- 2 黄维通. Visual C++ 6.0 面向对象与可视化程序设计.北京:清华大学出版社,2004:261
- 3 宋阳升.我国高炉富氧喷煤技术的进展.中国冶金,1996,(1):27~32
- 4 邹明秋.国内外高炉数学模型应用研究的概况.冶金自动化,1988,(4):12~18
- 5 周传典,主编.高炉炼铁生产技术手册.北京:冶金工业出版社,2002:183~185

邢钢纯高炉煤气提高风温的工业试验

郭保善^{1,2} 苍大强¹ 宗燕兵¹

(1 北京科技大学 2 邢台钢铁有限责任公司)

摘 要: 介绍了邢钢近几年通过不断的工业试验、加大设备改造、加强技术创新和技改投入,以及加强操作改善和强化自动控制等措施,使风温水平大幅度的提高。

关键词: 高炉 风温 工业试验

Commercial Test on Increasing Air Temperature with BF Gas in Xing Steel

Guo Baoshan^{1,2} Cang Daqiang¹ Zong Yanbing¹

(1 University of Science and Technology Beijing 2 Xingtai Iron and Steel Co., Ltd.)

Abstract: The temperature of the blast air has been improved obviously by commercial test continuously, attachment and operation improvement, originality innovation, technique reform and self-control in the Xing Steel.

Keywords: BF temperature of blast air commercial test

1 引言

炼铁厂原来为 215 m³ 高炉 3 座和 300 m³ 高炉 1 座, 215 m³ 高炉配套为老拷贝内燃式热风炉, 300 m³ 高炉配置改进型内燃式热风炉, 二者风温均为 970~980℃ 左右。

1997 年, 邢钢开始陆续将部分老拷贝内燃式热风炉改造为顶燃式热风炉, 增大蓄热面积, 采用多烧嘴燃烧器提高燃烧强度, 使高炉风温大幅度提高。但随着邢钢原燃料质量不断改善、高炉操作水平不断提高, 以及高炉的扩容大修和冶炼强度的提高, 风温水平只能维持在 1040℃ 左右, 远远不能满足高冶强、低焦比、大喷煤的要求, 热风炉改造势在必行。

2 采取的提高风温的措施

2.1 提高顶燃式热风炉燃烧器能力, 改进炉顶结构

顶燃式热风炉炉顶多为大帽顶结构, 采用 18 烧嘴或 2 烧嘴燃烧器。其烧嘴开裂频繁, 维护量大, 技术落后, 燃烧能力偏小, 空气过剩系数大, 严重影响了风温的提高。因此, 对顶燃式热风炉的燃烧器进行改造, 采用大功率无焰陶瓷燃烧器, 提高燃烧强度。

采用大功率无焰陶瓷燃烧器具有如下特点:

(1) 煤气和助燃空气进入燃烧器后, 分成极为均匀的细流, 将煤气和与之相对应的空气引入特设的混合道内进行强制性的动力混合, 经充分混合后的混合

物通过设置在周壁上的 96 个喷孔喷入燃烧器空腔内, 能在过剩空气量 $\leq 2\%$ ($\alpha \leq 1.02$) 的情况下, 实现煤气的完全无焰燃烧, 燃烧速度快, 燃烧空间的热强度高 (比有焰燃烧高 500 倍)。

(2) 莫来石基青石的燃烧坑道稳定火焰, 煤气和助燃空气混合物在燃烧前, 通过燃烧器自身可被预热到 150~180℃。

(3) 燃烧器内通冷风保护, 可将此处的温度波动控制在 150℃ 左右 (甚至低于顶部格子砖内温度的波动), 从而使燃烧器寿命大大延长。

(4) 大功率无焰陶瓷燃烧器容易控制, 能够迅速找到提高顶温的合适空气和煤气流量 (空气/煤气 = 0.61~0.65)。如进行固定煤气量、调整助燃风量操作, 风量调节对燃烧器顶温影响明显。

2.2 淘汰老拷贝式热风炉, 改建顶燃式热风炉

邢钢炼铁厂先后将 5 号、6 号、8 号老拷贝式热风炉改造为顶燃式热风炉, 应用了大功率无焰燃烧器、冷风烟气均匀分布、燃烧器通冷风保护等先进技术, 并选用热工特性好的七孔格子砖代替原来的五孔砖, 在热风炉炉壳不变的情况下, 蓄热室换热面积可增加 30% 以上。

2.3 阀门集中液压控制改造

热风炉阀门位置分散, 靠拉链或手动卷扬操作, 动作慢, 换炉时间长, 严重影响了生产节奏。因此将经常

性动作的阀门传动方式采用液动,由集中液压站提供动力。实现液压集中控制后,阀门控制方便,可以缩短换炉时间,风温波动小,有利于高炉炉况顺行和技术指标的改善,能够满足快速的生产节奏。

2.4 集中供助燃风改造

原2号、3号高炉每座热风炉配备一台助燃风机供风,助燃风机频繁启动,风机故障率会增加。而且每台配备风机电机多为55 kW,风量小,风压低,不利于热风炉的强制燃烧。因此实施集中供助燃风改造。提高助燃风机的风压和风量,强化热风炉的燃烧;有利于热风炉的连锁控制,便于利用废热预热助燃空气和集中消声控制,同时避免了单独供风风机频繁启动导致的故障率。

2.5 应用热管式空气、煤气双预热换热器

我厂高炉热风炉排烟温度一般在350~400℃,最高可到450℃,烟气含有的大量热量白白被排走非常可惜。回收烟气余热,对助燃空气和煤气进行预热,可以有效地提高风温。

热管式空气、煤气双预热换热器热力计算参数见表1。

表1 热管式空气、煤气双预热换热器热力计算参数

| 名称 | 烟气 | 空气 | 煤气 |
|--|-------|-------|-------|
| 流量(标志)/ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ | 77600 | 32500 | 50000 |
| 入口温度/℃ | 350 | 25 | 65 |
| 出口温度/℃ | 207 | 180 | 190 |
| 阻力降/Pa | 350 | 310 | 385 |
| 换热量/kW | 4549 | 1900 | 2649 |

热管式煤气、助燃空气双预热换热器投运后,热风炉助燃空气由原来的25℃提高到目前的210℃,煤气由原来的65℃提高到目前的260℃。由于助燃空气和煤气带入的显热增加,使得理论燃烧温度提高,热风炉拱顶温度达到1320℃,提高了50~60℃;高炉送风温度由原来的1054℃提高到目前的1120℃,提高了60℃。

2.6 应用球式热风炉

球式热风炉是以自然堆积的耐火球代替普通规则的格子砖构成的蓄热室热风炉。它具有体积小、加热面积大、热交换系数大、热效率高、材料消耗量少、投资省、施工方便、维护检修工作量少等特点。邢钢5号高炉配备了4座结构简单的架立式球式热风炉(球式热风炉性能参数见表2)。

球式热风炉采用悬挂线拱顶结构,具有良好的静态稳定性、机械稳定性、热应力稳定性及气流流畅、温度场分布合理等特点。

根据热风炉不同部位的工况选择合适的耐火材

料:热风炉拱顶及其直筒段设计采用低蠕变高铝砖(蠕变率 $\leq 8\%$);燃烧器入口组合砖材质选用堇青石;上部大墙高温段采用高铝砖,低温段考虑要有一定的耐压强度采用黏土砖。热风炉蓄热体上部球床采用 $\phi 60$ 高强高铝球,球床高度2.2 m,下部采用 $\phi 40$ 高强高铝球,球床高度4 m。加强热风炉及其管道的绝热保温,在热风炉各段耐火砖外侧砌筑同质的轻质隔热砖,隔热砖外敷设绝热性能较好的无石棉硅钙板和耐火纤维毡。在热风炉拱顶及热风管的内侧喷涂50 mm的纤维喷涂料。

表2 5号高炉球式热风炉性能参数

| 项目 | 参数 |
|--|-------------|
| 热风炉间距/m | 9.7 |
| 热风炉全高/m | 21.037 |
| 热风炉炉壳内径(上部/下部)/mm | (8620/7160) |
| 蓄热室断面积/ m^2 | 30.2 |
| 燃烧室断面积/ m^2 | 40.24 |
| 球床高度/m | 6.2 |
| 每座热风炉装球量/t | 347 |
| 每座热风炉蓄热面积/ m^2 | 15596 |
| 单位炉容蓄热面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ | 148.5 |
| 单位风量蓄热面积/ $\text{m}^2 \cdot \text{m}^{-3}$ | 44.6 |
| 设计风温/℃ | 1050~1100 |

热风炉内衬设立了合理的膨胀结构和滑动结构,例如:拱顶内衬重量由钢结构支撑,拱顶与大墙分别砌筑,形成独立的砌体结构,互不影响,大墙纵向向上可自由膨胀,既消除膨胀应力而又不触及拱顶,避免大墙圆周方向热膨胀不同步形成的不均匀推力所造成的拱顶砌体破坏,大大减轻大墙的承载负荷。大墙与拱顶之间设有迷宫密封,迷宫内填充耐火纤维毡,以保证砌体的气密性。

燃烧器采用两台水平套简式陶瓷燃烧器,煤气从中心喷出,助燃空气走外圈环道从喷孔分流板高速喷出,与煤气流股成一夹角,气流厚度小,有利于与空气的充分混合。

2.7 加强煤气质量管理

煤气含尘量高,造成大量煤气粉尘进入格子砖或球床,引起格子砖或球床上部堵塞、格子砖或耐火球渣化,格子砖蓄热室或球床寿命缩短。在生产中,严格高炉煤气布袋除尘器的操作管理,加强对布袋的破损监护,同时确保高炉的高压作业率,确保热风炉能够用上洁净的高炉煤气。

2.8 采取措施确保高炉顺行

高炉不顺行就会限制风温的使用。因此,采取有效措施加强高炉的维护,提高工长的操作水平,尽量避免高炉炉况变化对风温的影响。

在烧结矿上喷洒 CaCl_2 , 减少粉化, 烧结矿的低温还原粉化率由原来的 60% 提高到现在的 80%; 加强筛分管理, 控制入炉粉率; 搞好矿粉配比, 提高入炉矿品位; 搞好上下部调剂, 合理分布煤气流, 保证高炉顺行。在日常操作中, 确定固定风温操作, 炉温变化用煤量调节操作原则。

3 高炉风温水平改造后的效果

经过对热风系统的一系列优化改造, 热风炉能力

得到改善, 设备装备水平大大提高, 风温平均水平提高到了 1120℃ 以上, 对高炉提高煤比、降低焦比、强化冶炼操作产生了积极的影响。

3.1 风温水平提高显著

经过对热风炉系统的一系列优化改造, 邢钢炼铁高炉风温均呈现大幅上升趋势。2004 年至 2005 年 5 月高炉使用风温情况见表 3, 炼铁风温变化曲线见图 1。

表 3 2004 年及 2005 年 1~5 月风温统计(℃)

| 时 间 | 2004 年 | | | | | | | | | | | | 2005 年 | | | | |
|------|------------|------|------|------|------|------|------------|------|------|------|------|------|-------------|------|------|------|------|
| | 1月 | 2月 | 3月 | 4月 | 5月 | 6月 | 7月 | 8月 | 9月 | 10月 | 11月 | 12月 | 1月 | 2月 | 3月 | 4月 | 5月 |
| 1号高炉 | 1045 | 1065 | 1072 | 985 | 1024 | 889 | 948 | 1049 | 1121 | 1119 | 1118 | 1093 | 1107 | 1103 | 1103 | 1095 | 1106 |
| 2号高炉 | 1009 | 1015 | 1017 | 1012 | 1017 | 1040 | 1071 | 1105 | 1136 | 1136 | 1126 | 1134 | 1136 | 1134 | 1120 | 1127 | 1115 |
| 3号高炉 | 1066 | 1078 | 1097 | 1097 | 1076 | 1086 | 1109 | 1125 | 1147 | 1149 | 1145 | 1143 | 1133 | 1145 | 1148 | 1159 | 1185 |
| 4号高炉 | 1090 | 1092 | 1104 | 1105 | 1098 | 1096 | 1118 | 1117 | 1122 | 1106 | 1055 | 1095 | 1087 | 1099 | 1088 | 1081 | 1083 |
| 5号高炉 | 1116 | 1115 | 1114 | 1119 | 1087 | 1137 | 1155 | 1171 | 1172 | 1170 | 1152 | 1171 | 1168 | 1174 | 1164 | 1142 | 1149 |
| 分 厂 | 1072 | 1079 | 1086 | 1069 | 1061 | 1052 | 1082 | 1115 | 1140 | 1136 | 1117 | 1127 | 1126 | 1131 | 1124 | 1118 | 1123 |
| 平 均 | 上半年平均 1070 | | | | | | 下半年平均 1123 | | | | | | 1~5月平均 1124 | | | | |

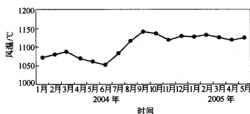


图 1 2004 年及 2005 年 1~5 月全厂风温变化情况

3.2 热风炉技术装备水平提高

经过对热风炉的不断改造, 老转贝内燃式热风炉已经被淘汰, 维护、检修及备件管理变得方便。各高炉

热风炉均实现了集中供助燃风、阀门操作集中液压和微机控制, 技术装备水平提高。

4 结论

(1) 在中小型高炉上也能够利用低热值高炉煤气获得高风温。但是寻找获得高风温的途径必须结合企业实际情况, 针对生产中的问题及时进行有效的改进, 选用可靠、成熟设备, 提高技术装备水平。

(2) 提高风温是一项综合的系统工程, 必须对整个热风炉系统进行优化改造, 综合运用各种成熟的先进技术外, 同时还要加强高炉的操作, 才能确保高风温的使用。

炉渣性能对高炉低硅冶炼的影响研究

赵霞 张建良 宋建成 蔡海涛 迪林 赵小红 朱伯义

(北京科技大学)

(唐山建龙实业有限公司)

摘要: 通过生产数据的回归以及实验室试验研究了炉渣二元碱度、渣中 MgO 、 Al_2O_3 、 MnO 、 FeO 、 TiO_2 、 S 的含量对高炉低硅冶炼的影响。研究结果表明,适当提高炉渣二元碱度、提高渣中 MgO 、 MnO 、 FeO 、 TiO_2 的含量都有利于炉渣脱硅,降低炉渣中 Al_2O_3 及 S 的含量有利于脱硅反应的进行。

关键词: 低硅冶炼 炉渣成分 炉渣碱度 炉渣黏度

Improvement of Smelting Low Silicon Hot Metal in BF with Slag Performance

Zhao Xia Zhang Jianliang Song Jiancheng Cai Haitao

(University of Science and Technology Beijing)

Di Lin Zhao Xiaohong Zhu Boyi

(Tangshan Jianlong Industrial Co., Ltd.)

Abstract: The improvement of smelting low silicon hot metal in BF with the content of MgO , Al_2O_3 , MnO , FeO , TiO_2 , S in slag and the basicity of slag has been studied by means of analyzing the field data and laboratory test. It is found that it is propitious to smelting low silicon hot metal by increasing the basicity of slag and the content of MgO , MnO , FeO , TiO_2 in slag to certain degree. At the same time, the reaction of desilicization can be improved by reducing the content of Al_2O_3 and S in slag.

Keywords: low silicon hot metal smelting composition of slag basicity of slag viscosity of slag

1 引言

低硅冶炼是高炉生产的一项重要节能增产技术,对于炼铁和炼钢都有益处。对于炼铁而言,可以降低焦比、提高产量、改善生铁的质量,同时还可以改善铁水流动性从而减轻炉前劳动强度;对于炼钢而言,可以减少氧气和熔剂的消耗、缩短冶炼时间、减少渣量^[1]。杭钢的生产实践表明^[2],生铁可见生铁含硅量每降低 0.1%,对于高炉可增产 5%~6%,降低焦比 4.8~7.5 kg/t;酒钢 1 号高炉生铁含硅量每降低 0.1%,对于高炉可增产 2%,降低焦比 8 kg/t^[3];太钢进行提铁降硅实践以后利用系数提高了 0.16 t/(m³·d),一级品率提高了 3.09%^[4]。据加拿大 Dofasco 钢厂统计^[5],铁中水硅每降低 0.1% 将增加转炉炼钢金属收得率 0.2%,延长炉衬寿命 110 炉,节约造渣料石灰 6.30 kg/t 和白云石 2.85 kg/t。由首钢生产经验^[6],在炼钢过程中,每降低生铁含硅量 0.1%,可少加石灰 7~10 kg/t。太钢经验^[7],入炉铁水硅每降低 0.1%,炼钢所需石灰石可降低 3~5 kg/t,氧气单耗可降低 0.8 m³,钢的收得率可提高 0.015%。可见采取低硅冶炼有利于

降低成本,生产优质钢水。

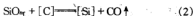
合理的炉渣性能可以促进 $[Si]$ 形成 SiO_2 向炉渣转化,达到降低铁水硅含量的目的。据前苏联专家研究表明^[8],在前苏联南方各钢铁企业的条件下,当 MgO 含量超过 Al_2O_3 含量、二元碱度降低时,炉渣性能可以得到改善。据武汉科技大学试验研究表明^[9],当炉渣碱度为 1.2 时, MgO 含量由 9% 增加到 12% 时,其黏度值由 2.8 Pa·s 减小到 2.2 Pa·s,流动性得到了改善。我国低硅冶炼生铁的高炉,炉渣均保持了较高的 MgO 含量。杭钢和唐钢的 MgO 含量分别达到了 13.0% 和 15.5%,三元碱度分别为 1.55 和 1.45^[10];首钢控制二元碱度 $R_2 = 1.05 \sim 1.10$, $MgO = 9\% \sim 10\%$;马钢掌握 $R_2 < 1.2$, $MgO = 13\% \sim 14\%$ 。他们在低硅冶炼方面都取得了很好的效果^[11]。

2 高炉内硅还原以及再氧化的机理^[12]

高炉中 SiO_2 的还原分两步进行,首先是风口高温区焦炭灰分中的 SiO_2 与焦炭中的固定碳发生还原反应,反应式为:



产生的 SiO 气体在随着煤气上升过程中与滴落带下落的渗碳饱和的铁水相遇,与铁滴中的碳发生如下反应:



在铁水向下流淌时,还会进行初渣中的 SiO_2 与铁水中的碳发生的还原反应:



铁滴进入炉缸后,高碱度渣能降低二氧化硅的活性(a_{SiO_2}),同时发生铁水中硅被渣中 MnO 、 FeO 的再氧化反应:



炉缸中硅的再氧化可使生铁中硅含量降低,达到了最终要求的硅含量。

3 研究内容

针对唐山建龙高炉铁水硅含量一直在 0.60% 左右难以降下来的实际情况,本文主要结合建龙 4 号高炉(450 m^3)的生产实际研究其炉渣性能对于降低铁水硅含量的影响。

3.1 建龙 4 号高炉的炉料状况以及冶炼参数(表 1 和表 2)

表 1 炉料状况

| 项 目 | RO | 配 比 | 各成分的含量/% | | | | | |
|-----|-----------|-----------|----------|------|------------------|-------|------|-------|
| | | | Fe | FeO | SiO ₂ | CaO | MgO | S |
| 烧结矿 | 2.04 | 55% | 54.84 | 9.07 | 5.95 | 12.18 | 2.91 | 0.024 |
| 球团矿 | 0.20 | 45% | 63.17 | 1.12 | 5.49 | 1.14 | 0.61 | 0.19 |
| 焦 炭 | 灰分:12.60% | 挥发分:1.69% | S:0.66% | | | | | |
| 料 制 | CC↓ OO↓ | | | | | | | |

表 2 冶炼参数

| 风温/ $^{\circ}\text{C}$ | 风 量 / $\text{m}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ | 风压/kPa | 顶压/kPa | 富氧/% | 煤比/ $\text{kg} \cdot \text{t}^{-1}$ |
|------------------------|---|--------|--------|------|-------------------------------------|
| 1050 | 1525 | 240 | 105 | 2.80 | 157 |

3.2 铁水硅含量与炉渣成分的多元回归分析

利用统计分析软件对建龙 4 号高炉 2004 年 5—7 月及 9 月的生产数据:生铁硅含量与炉渣二元碱度、炉渣中 FeO 、 MgO 、S 的含量进行多元数据回归分析,回归结果如下:

$$y = 0.671 - 0.125x_1 - 1.72 \times 10^{-2}x_2 - 6.73 \times 10^{-3}x_3 + 0.120x_4 \quad (6)$$

式中 y ——代表铁水中的硅含量, %;

x_1 ——代表炉渣的二元碱度;

x_2 ——代表炉渣中氧化铁的含量, %;

x_3 ——代表炉渣中氧化镁的含量, %;

x_4 ——代表炉渣中硫的含量, %。

实际生产数据的回归结果代表着这些因素在生产中的一个近似平均的作用。从式(6)可以看出,炉渣二元碱度、渣中氧化铁及氧化镁的含量与铁水硅含量都呈负相关,渣中硫含量与铁水硅含量呈正相关。因此,从回归结果可以看出,适当提高炉渣二元碱度,增加渣中氧化铁及氧化镁的含量有利于铁水降硅,减少炉渣硫含量有利于铁水降硅。

3.3 试验研究

3.3.1 炉渣碱度对铁水硅含量的影响试验

炉渣碱度^[13]是渣中碱性氧化物和酸性氧化物的量之比,常用质量浓度的比值来表示:

$$\text{二元碱度: } R_2 = \frac{m(\text{CaO})}{m(\text{SiO}_2)}$$

$$\text{三元碱度: } R_3 = \frac{m(\text{CaO}) + m(\text{MgO})}{m(\text{SiO}_2)}$$

$$\text{四元碱度: } R_4 = \frac{m(\text{CaO}) + m(\text{MgO})}{m(\text{SiO}_2) + m(\text{Al}_2\text{O}_3)}$$

3.3.1.1 试验设备和试验用品

试验设备主要包括碳管高温炉、DWT-720 温度控制柜、石墨坩埚(外径相等的平底坩埚和漏斗坩埚)、双铂铑热电偶及取样石英管等。

试验用品为:

(1) 生铁:将现场取来的生铁在感应炉内加热熔化以使其成分均匀,冷却后破碎成小块,称量若干份质量为 100 g 的生铁备用。

(2) 炉渣:将现场取来的炉渣(表 3)破碎混匀,然后称量一份质量为 35 g 的炉渣,若干份质量为 20 g 的炉渣。

表 3 原渣各成分含量(%)

| CaO | SiO_2 | MgO | Al_2O_3 | MnO | FeO | TiO_2 | S |
|-------|----------------|------|-------------------------|------|------|----------------|------|
| 34.97 | 32.62 | 9.69 | 13.07 | 0.11 | 1.34 | 2.33 | 0.95 |

(3) 化学药品: CaO 、 SiO_2 、 MgO 、 Al_2O_3 、 TiO_2 、 MnCO_3 (制 MnO)、炭粉和 Fe_2O_3 (制 FeO)。

3.3.1.2 试验方法

在保持其他成分含量不变的情况下改变其中某个因素(如二元碱度、 MgO 、 Al_2O_3)来研究这个因素对铁水硅含量的影响,每个因素分为 3 个系列进行。

渣铁比取 350 kg/t 与建龙实际生产高炉的渣铁比相近。取 7 份质量为 100 g 的生铁;取 1 份质量为 35 g 的炉渣,6 份质量为 20 g 的炉渣,然后按改变其中一个成分,而其他成分的百分含量不变的原则给 6 份质量为 20 g 的炉渣配化学药品使其总质量为 35 g,配渣结果见表 4。

表4 试验配渣

| 项 目 | 原渣 /g | 需要配的化学药品的各成分的含量/g | | | | | | |
|--|----------|-------------------|------------------|------|--------------------------------|------|------|------------------|
| | | CaO | SiO ₂ | MgO | Al ₂ O ₃ | MnO | FeO | TiO ₂ |
| R ₂ | 1.07 | 35 | | | | | | |
| | 1.17 | 20 | 5.76 | 4.38 | 1.45 | 1.96 | 0.02 | 0.20 |
| | 1.27 | 20 | 6.24 | 3.90 | 1.45 | 1.96 | 0.02 | 0.20 |
| MgO 含量/% | 6.69 | 20 | 5.79 | 5.42 | 0.40 | 1.96 | 0.02 | 0.20 |
| | 9.69 | 35 | | | | | | |
| | 12.69 | 20 | 4.70 | 4.40 | 2.50 | 1.96 | 0.02 | 0.20 |
| Al ₂ O ₃ 含量/% | 13.07 | 35 | | | | | | |
| | 15.07 | 20 | 4.88 | 4.57 | 1.45 | 2.66 | 0.02 | 0.20 |
| | 17.07 | 20 | 4.51 | 4.23 | 1.45 | 3.36 | 0.02 | 0.20 |

在炉子升温的过程中将炉渣混匀放入石墨坩埚中并放到炉内,当炉温升到1550℃时恒温,然后将试验用生铁放入石墨漏斗坩埚里并放到炉内平底坩埚上。生铁和炉渣反应1h后用取样管取铁样,并制样化验。

3.3.1.3 试验结果及分析

试验结果见表5和表6。

表5 试验结果

| 项 目 | 二元碱度 | | | MgO含量/% | | | Al ₂ O ₃ 含量/% | | |
|--------|------|------|------|---------|------|-------|-------------------------------------|-------|-------|
| | 1.07 | 1.17 | 1.27 | 6.69 | 9.69 | 12.69 | 13.07 | 15.07 | 17.07 |
| [Si]/% | 0.72 | 0.62 | 0.43 | 0.73 | 0.72 | 0.61 | 0.72 | 0.74 | 0.78 |

将MgO、Al₂O₃的影响转化为炉渣三元及四元碱度对铁水硅含量的影响,见表6。

表6 碱度对铁水硅含量的影响

| 项 目 | 二元碱度 | | | 三元碱度 | | | 四元碱度 | | |
|--------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 1.07 | 1.17 | 1.27 | 1.27 | 1.37 | 1.48 | 0.96 | 0.93 | 0.88 |
| [Si]/% | 0.72 | 0.62 | 0.43 | 0.73 | 0.72 | 0.61 | 0.72 | 0.74 | 0.78 |

由试验结果可以看出:

(1) 在保持其他因素不变的情况下,当二元碱度由1.07→1.17→1.27时,铁水硅含量发生如下变化0.72%→0.62%→0.43%,可见二元碱度(R₂)的提高有明显的降硅作用。这是因为CaO是强碱性氧化物,它可以降低炉渣中二氧化硅的活度,起到降低铁水中硅含量的作用。

(2) 在保持其他因素不变的情况下,当MgO的含量由6.69%→9.69%→12.69%时,铁水硅含量发生如下变化0.73%→0.72%→0.61%,所以提高渣中MgO的含量即提高炉渣的三元碱度也能起到降硅的作用。这是因为增加MgO的含量同样可以降低SiO₂的活度,从而减少带入铁水的硅的含量。

(3) 在保持其他因素不变的情况下,当Al₂O₃的含量由13.07%→15.07%→17.07%时,铁水硅含量发

生如下变化0.72%→0.74%→0.78%,所以减少Al₂O₃的含量即提高四元碱度,可以起到降硅的作用。这是因为Al₂O₃含量增加时,会形成CaO·2Al₂O₃和CaO·Al₂O₃等稳定化合物而使SiO₂活度增加促进了SiO₂的还原,因而不利于冶炼低硅铁。

3.3.2 耦合反应的脱硅试验

试验设备、试验用品及试验方法与不同碱度脱硅试验基本相同,唯一不同的是在做FeO的影响试验时,将石墨坩埚换为刚玉坩埚,这是为了防止FeO与石墨坩埚中的碳起反应,从而导致FeO含量减少甚至会烧穿坩埚。这组试验是使R₂=1.07,其他成分的百分含量不变的情况下,通过改变MnO(FeO、TiO₂)的含量来试验单个因素对铁水硅含量的影响。

试验结果及分析:

(1) MnO含量由0.11%→0.51%→0.91%时,铁水硅含量由0.72%→0.67%→0.55%,可以看出MnO对于脱硅的作用是很明显的,这是因为MnO与铁水中的硅发生了如下耦合反应:



(2) FeO也有明显的脱硅效果,当FeO含量由1.34%→3.68%→5.68%时,铁水硅含量从0.72%→0.50%→0.38%。FeO在炉缸中脱硅的作用与MnO相似,其脱硅的反应式如下:



(3) TiO₂含量由2.33%→4.33%时,铁水硅含量没有变化;当TiO₂含量达到6.33%时,铁水硅含量变为0.70%,略有下降。由试验结果可知,在实验室试验中TiO₂没有明显的脱硅作用。

耦合反应脱硅试验结果见表7。

表7 耦合反应脱硅试验结果

| 项 目 | MnO含量/% | | | FeO含量/% | | | TiO ₂ 含量/% | | |
|--------|---------|------|------|---------|------|------|-----------------------|------|------|
| | 0.11 | 0.51 | 0.91 | 1.34 | 3.68 | 5.68 | 2.33 | 4.33 | 6.33 |
| [Si]/% | 0.72 | 0.67 | 0.55 | 0.72 | 0.50 | 0.38 | 0.72 | 0.72 | 0.70 |

3.3.3 炉渣黏度研究

3.3.3.1 试验内容

炉渣黏度测试装置采用东北大学研制的RTW-04型熔体物性综合测定仪,它是由主机和一套Pentium-III-450微型计算机组成,高温炉内用高纯氮气保护。

每次检测使用的炉流量为150 g。试验以建龙4号高炉二元碱度为1.07的原渣编为1号炉渣;以原渣为基础,保持其他成分含量不变,将二元碱度调节到1.17与1.27,分别编为2号与3号炉渣;以原渣为基础,其他成分含量保持不变,将MgO含量从9.69%增加到12.00%,编为4号炉渣;共为4个试样,其具体的化学成分列于表8。

表8 测试用炉渣化学成分(%)

| 编号 | R ₂ | CaO | SiO ₂ | MgO | Al ₂ O ₃ | MnO | FeO | TiO ₂ | S | 其他 |
|----|----------------|-------|------------------|-------|--------------------------------|------|------|------------------|------|------|
| 1号 | 1.07 | 34.97 | 32.62 | 9.69 | 13.07 | 0.11 | 1.34 | 2.33 | 0.95 | 4.92 |
| 2号 | 1.17 | 36.44 | 31.14 | 9.69 | 13.07 | 0.11 | 1.34 | 2.33 | 0.95 | 4.92 |
| 3号 | 1.27 | 37.80 | 29.77 | 9.69 | 13.07 | 0.11 | 1.34 | 2.33 | 0.95 | 4.92 |
| 4号 | 1.07 | 33.73 | 31.53 | 12.00 | 13.07 | 0.11 | 1.34 | 2.33 | 0.95 | 4.92 |

3.3.3.2 试验结果及分析

根据试验结果做出黏度曲线图,见图1。从图1可以看出,3号渣在高温时黏度很大,不利于高炉炉渣脱硅;4号渣在低温下的性能比1号渣好,高温下4号渣的性能比3号渣好;2号渣在高温时(1400~1530℃)的黏度曲线与4号渣高温时的黏度曲线比较接近,所以在高温时的性能比较接近,而在低温时(1350~1400℃)2号比1号和4号渣的性能都好。因此,从炉渣流动性对脱硅的影响上考虑,选用2号炉渣较为合适。

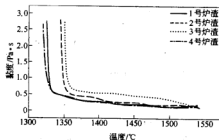


图1 四种炉渣黏度曲线比较

4 结论

(1) 对生产数据的回归结果表明适当提高炉渣二

元碱度,增加渣中FeO及MgO的含量,减少炉渣S含量有利于铁水降硅,但是它们的作用除了要受到相互的影响作用以外还要受到一些其他因素如操作、原料变化等的影响,因而没有实验室试验研究的作用明显。

(2) 实验室试验研究表明适当提高炉渣二元碱度、提高渣中MgO、MnO、FeO、TiO₂的含量,降低炉渣中Al₂O₃含量都有利于铁水脱硅。

(3) 炉渣的二元碱度也不可以太高,因为CaO含量太高时会使得炉渣变得难熔、黏度大、流动性差。而由于MgO的碱性比CaO弱一些,在降低二氧化硅的活度的同时可以降低炉渣熔点,改善炉渣的流动性和稳定性,因此,可以适当增加MgO的含量来代替CaO的作用。

参考文献

- 1 周文胜,吴国良. 八钢高炉冶炼低硅生铁的生产实践. 新疆钢铁, 2000, (4)
- 2 李马可. 杭州255m³高炉冶炼低硅生铁. 钢铁, 1986, (8)
- 3 韩建峰. 酒钢高炉低硅冶炼技术的进步. 炼铁, 2000, (9)
- 4 苗全青,李芳. 太钢4号高炉提铁降硅后的操作实践. 山西冶金, 2005, (2)
- 5 文光远,邓开文. 钢铁冶炼新工艺. 北京:北京大学出版社, 1994
- 6 苏少雄. 谈优质低硅生铁冶炼的若干问题. 炼铁, 1989, (4)
- 7 常天印,冯建忠. 高炉低硅冶炼探析. 山西冶金, 2005, (2)
- 8 李留. 低碱低硅生铁的冶炼条件. 译白: Cui JIB, 1992, (10)
- 9 何环宇. 低硅铁冶炼与炉渣MgO含量对生铁含硅量的影响研究:[硕士学位论文]. 武汉:武汉科技大学, 2002
- 10 陈淑芳,王慧军. 降低包钢铁水含硅量技术措施分析. 冶金译丛, 1999, (4)
- 11 宋建成,等. 炉渣二氧化硅活度对生铁含硅的影响. 北京钢铁学院学报, 1987, (2)
- 12 卢铁重,周倍. 从承钢铁钛矿冶炼实践谈低硅生铁冶炼. 河北冶金, 1989, (2)
- 13 王筱留. 钢铁冶金学(炼铁部分). 北京:冶金工业出版社, 2000

高炉风口循环区内煤粉燃烧率的研究

王保军 张建良 高征铠 宋建成

(北京科技大学)

迪林 朱伯义 赵小红

(唐山建龙钢铁实业有限公司)

摘要: 对唐山建龙钢铁公司1号高炉风口未燃煤粉进行了取样研究,借助煤岩相显微结构物的统计分析,计算了风口回旋区煤粉燃烧率,并分析了煤粉燃烧状况较好的原因。

关键词: 高炉 未燃煤粉 风口取样 燃烧率

Pulverized Coal Combustion Efficiency Investigation on the Raceway of Blast Furnace Tuyere

Wang Baojun Zhang Jianliang Gao Zhengkai Song Jiancheng

(University of Science and Technology Beijing)

Di Lin Zhu Boyi Zhao Xiaohong

(Tangshan Jianlong Industrial Co., Ltd.)

Abstract: The sampling investigation on unburned pulverized coal of tuyere of No. 1 blast furnace of Tangshan Jianlong iron and steel industrial Co., Ltd. was conducted in this paper. Furthermore, the pulverized coal combustion efficiency inside the tuyere raceway was calculated with the help of statistics and analysis of coal lithofacies microstructure and the possible reasons contributing to better pulverized coal combustion status was also analyzed in this report.

Keywords: blast furnace unburned pulverized coal tuyere sampling combustion efficiency

1 引言

高炉喷煤具有节约焦炭、降低生产成本、炉况调节灵活等诸多优点,因而成为当今高炉优化炼铁工艺结构中的一重要内容。在高炉提高产量、降低成本中起到越来越重要的作用。然而,当每吨铁的喷煤量增加到一定限度后,由于煤粉在风口前燃烧或气化不完全,煤粉所能置换的焦炭量下降,经济效益减少,甚至恶化炉料透气性,造成操作困难。因此,在大喷吹量浓相输送的前提下,如何尽量提高煤粉的燃烧率,防止未燃煤粉引起操作困难,保证炉况顺行,使得高炉达到最佳冶炼状态,必然成为喷煤工艺中需要不断解决的重要课题。

为了研究高炉风口区的煤粉燃烧状况,通常采用的手段有高炉风口取样^[1-3]、实验室模拟燃烧装置^[4]以及建立数学模型进行数值模拟^[5]等。由于高炉的热风温度很高,一般在1100℃左右,热风在直吹管又处于高速运动的湍流状态,使得煤粉一旦喷入直吹管中即被迅速加热,加热速度高达 $10^4 \sim 10^5$ ℃/s,同时被高速气流携带迅速吹向风口,在直吹管中停留时间很短,大体只有几个毫秒。因此,要想在实验室模拟这种高温、高速的煤粉燃烧状况极为困难。同样,许多数值模拟的方法由

于不得不建立在一些经验公式和假设的基础上,其局限性也总是难免的。而具有真实客观特点的高炉风口前回旋区径向上煤粉取样分析,检测与计算的结果更能符合生产实际,更加有利于研究煤粉燃烧率与利用率的措施,长期以来一直作为对高炉风口前的煤粉燃烧率和回旋区的温度的传统的研究方法^[6]。

本研究采用了高炉风口在线直接取样的方法,在不同的富氧量与喷煤量的条件下,对唐山建龙1号高炉4号风口回旋区不同位置的煤粉燃烧状况进行了取样分析,共取样4次,取得7个试样(分别编号为1号~7号),其中2号和3号、4号和7号分别为沿风口中心线上第2点与第3点在不同时间的同一位置的煤粉试样;并借助高倍电子显微镜对煤粉在高温气流中燃烧后残碳粒子的显微组织的研究,从而对高炉风口区煤粉燃烧状况有了比较深入的了解。

2 风口取样装置及测定方法

2.1 风口取样及其意义

煤粉燃烧率是煤粉燃烧好坏的标志,它表明了煤粉在高炉风口气化的完全程度。如果煤粉在高炉风口

循环区燃烧率低,煤粉燃烧不完全,不仅会降低煤粉在高炉内的利用率,还会影响炉料的透气性和炉渣黏度,从而影响高炉顺行。因此,对高炉喷煤来说,煤粉燃烧率是衡量煤粉性能优劣和评判高炉风口燃烧工况好坏的一个重要指标。强化煤粉在风口的燃烧是高炉进行大喷吹的一个最基本的前提。而高炉风口取样则为评价喷吹煤粉在风口回旋区的燃烧程度提供了一个直接手段。

风口取样主要是在风口内及风口前径向燃烧区内不同部位,采集到未燃煤粉后,经过进行煤岩微观检测和显微结构特征观察,统计的孔隙度与燃烧率指数等能很好地反映煤粉在炉内风口回旋区实际的燃烧状况,同时获得计算风口煤粉燃烧率所需数据,从而进行分析与最佳煤比有关的数据。

2.2 取样装置及取样部位说明

1号高炉容积为450 m³,共14个风口。根据现场实际条件,本次取样研究工作是在第4号风口进行。取样枪由3种不同规格的无缝钢管焊接而成,外层套管内通高压水强制冷却,枪头为带通气孔的特制耐高温装置,中间取气管可与压缩空气反吹管实现切换,可以有效降低取样枪头通气孔的堵塞。为了防止插入取样枪时风口内的热风大量逸出,使用了一种特别的带有视孔的风口盖板,可方便于取样枪的伸入和取出。风口回旋区取样点的分布如下,风口内沿轴线喷煤枪出口前50 mm处,为取样第1点,风口前端20 mm处为第2点,风口前200 mm处为第3点,风口前400 mm处为第4点,风口前600 mm处为第5点。具体结构如图1所示。

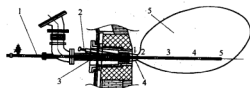


图1 风口取样部位示意图

1—取样枪;2—煤粉喷枪;3—直吹管;
4—风口小套;5—风口回旋区

2.2 取样枪防堵塞及煤样收集措施

在进行风口取样时,细粒焦丁与渣铁很容易穿过取样枪头进入取样管而导致堵塞。本次采取了一次性的自制枪头及反吹装置,基本上防止了取样枪的堵塞现象。

由于取样枪及其枪头在取样时伸入2000℃以上的风口前高温区,枪头极易烧坏,在通入0.6 MPa以上的高压水冷却以及使用自制的枪头时,也只能达

到维持3~4 min的操作过程的耐火度,因此还有待改善,特别是枪头需要使用更加耐高温的材料制作。

由于风口前煤粉随煤气一同逸出,因此需要采用特制的煤粉过滤与沉积装置,基本上保证了煤粉试样的收集。

3 测试条件及结果分析

3.1 煤粉工业分析

高炉风口取样期间使用烟煤与无烟煤的混合煤喷吹,其工业分析见表1。

表1 试验用煤的工业分析

| 煤种 | 工业分析/% | | | | S _{ad} /% |
|-----|-----------------|-----------------|-----------------|------------------|--------------------|
| | M _{ad} | A _{ad} | V _{ad} | FC _{ad} | |
| 烟煤 | 7.98 | 16.37 | 29.40 | 46.25 | 0.23 |
| 无烟煤 | 1.22 | 9.98 | 8.55 | 80.25 | 0.38 |
| 混合煤 | 3.45 | 12.50 | 17.32 | 66.73 | 0.47 |

从工业分析结果可知,喷吹混合煤粉的灰分中等,挥发分含量也适中。

3.2 高炉操作主要参数(表2)

表2 取样时1号高炉主要操作参数

| 时间 | 煤比/kg·t ⁻¹ | 焦比/kg·t ⁻¹ | 炉温/℃ | 富氧率/% | [Si]/% |
|------------|-----------------------|-----------------------|------|-------|--------|
| 2005-04-15 | 149 | 434 | 1027 | 1.60 | 0.45 |
| 2005-04-16 | 158 | 425 | 1023 | 2.70 | 0.45 |
| 2005-04-17 | 161 | 420 | 1020 | 3.30 | 0.43 |
| 2005-04-18 | 163 | 421 | 1000 | 3.30 | 0.43 |
| 2005-04-19 | 188 | 424 | 1000 | 3.30 | 0.48 |
| 2005-04-20 | 153 | 428 | 1020 | 3.70 | 0.40 |

3.3 煤岩微观检测结果

为了深入研究煤粉在回旋区的燃烧机理,对在富氧条件下回旋区内不同位置的煤粉试样进行了显微结构的观察与研究。煤岩微观检测结果,见表3。未燃煤粉中具有代表性的显微结构见图2~图6。由图2可见,煤粉在喷枪出口不远处的风口内,呈块状,边沿整齐,颗粒无破坏现象,因而不具备燃烧的纤维组织结构,可称之为微变煤粉。由图3可见,在风口前端处($t=20$ mm)煤粉表面着火,煤粉片状棱角仍然明显存在,但是由于受热温度梯度很大,在应力作用下,导致煤粉颗粒胀裂,形成裂隙结构,产生于边缘和内部。由图4可见,在风口前200 mm处,表面燃烧加剧,棱角消失。由图5可见,在400 mm处,煤粉内部开始燃烧,并出现孔洞。由图6可见,当煤粉达到600 mm处,煤粉中碳大部分已经被燃烧,内孔很发达,呈骨架状。

表3 煤岩微观检测结果

| 试样编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|----------------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|----------|
| 取样部位 | 煤枪前 | 风口前 | 风口前 | 风口前 | 风口前 | 风口前 | 风口前 |
| 离风口前端距离/mm | 50 | 20 | 20 | 200 | 400 | 600 | 200 |
| 煤粉 试样 /% | 微变原煤 | 66.44 | 2.60 | 1.57 | 2.80 | 2.98 | 0.49 |
| | 类焦炭 | 1.00 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 片状结构物 | 0 | 0.64 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| | 粒状结构物 | 0 | 0.65 | 4.09 | 2.40 | 3.97 | 2.94 |
| | 块状结构物 | 0.32 | 1.62 | 0.31 | 0.40 | 0 | 0 |
| | 煤变残余 | 2.26 | 1.00 | 0.94 | 2.40 | 3.64 | 0.98 |
| | 灰渣 | 24.19 | 34.42 | 41.82 | 46.80 | 52.65 | 58.82 |
| | 铁质渣 | 2.26 | 47.73 | 32.39 | 32.40 | 30.46 | 27.45 |
| | 硅质渣 | 3.55 | 0.33 | 0 | 0.80 | 0 | 0 |
| | 透明矿物 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 |
| 取样日期 | 4月15日16时 | 4月15日16时 | 4月16日16时 | 4月16日16时 | 4月17日16时 | 4月17日16时 | 4月20日16时 |

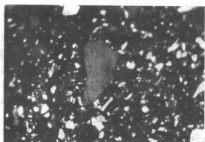


图2 第1点取出的微变原煤

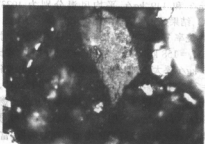


图3 第2点取出的煤粉颗粒

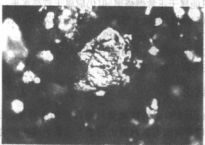


图4 第3点取出的煤粉颗粒



图5 第4点取出的热变原煤

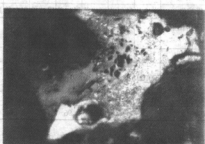


图6 第5点取出的粒状结构物

3.4 风口前煤粉燃烧率的计算与分析

3.4.1 燃烧率计算公式

本计算中所用燃烧率计算公式为:

$$\eta = \frac{A_1 - A_0}{A_1(1 - A_0)} \quad (1)$$

式中 η ——煤粉燃烧率, %;

A_1 ——煤粉燃烧后灰分含量所占比例, %;

A_0 ——原煤中灰分含量所占比例, 对于建龙混合高炉, 煤粉, $A_0 = 12.50\%$ 。

由于从风口回旋区取出的样品中混有渣铁、焦末

等杂质,因而导致灰分含量偏高,为此必须进行一系列样品的处理与修正。过去炼铁工作者通常采取人工方法先剔除混入样品中的渣铁,然后再去除混入的焦粉,但是由于煤粉中混入的渣铁等杂质很难去除,往往造成样品处理结果不理想,从而导致求出的燃烧率偏大。为此,我们采用了煤岩相的显微结构观察与统计的方法找出煤粉燃烧后的灰分,以便能使计算出的燃烧率更加接近燃烧实际。

煤相的纤维组织特征分析能直观、全面且比较真实地反映高炉内煤粉燃烧的情况,同时也可以消除由于渣铁、焦粉等杂质混入煤粉中而产生的计量误差^[7]。首先将从风口取出的7个未燃煤粉的试样烘干;然后对样品经过制样、磨片,再在高倍电子显微镜下对每个试样分别检测500个点,统计煤粉在不同程度燃烧状态下微观结构物的百分含量。煤粉燃烧后的灰分含量所占比例等于灰渣、铁质渣、硅质渣和透明矿物等残留物的含量所占比例之和,即有:

$$A_1 = \text{灰渣}\% + \text{铁质渣}\% + \text{硅质渣}\% + \text{透明矿物}\%$$

(2)

根据表3煤岩相检测结果的有关数据代入式(2),于是可得由风口各取样点采集的未燃煤粉试样中灰分含量所占比例,再将这些数据代入式(1)中,就可以得到高炉风口煤粉的燃烧率。计算结果见表4。

表4 高炉风口燃烧率计算结果

| 试样编号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|-----------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 取样部位 | 煤枪前 | 风口前 | 风口前 | 风口前 | 风口前 | 风口前 | 风口前 |
| 离风口前距离/mm | 50 | 20 | 20 | 200 | 400 | 600 | 200 |
| 煤比/kg·t ⁻¹ | 149 | 149 | 158 | 158 | 161 | 161 | 153 |
| 未燃煤粉灰分含量/% | 30.00 | 82.48 | 74.21 | 80.00 | 83.11 | 86.27 | 92.74 |
| 富氧率/% | 1.60 | 1.60 | 2.70 | 2.70 | 3.30 | 3.30 | 3.70 |
| 燃烧率 η /% | 67 | 97 | 95 | 96 | 97 | 98 | 99 |

3.4.2 燃烧率计算结果分析

按上述计算出的各点煤粉燃烧率的值绘出风口前煤粉燃烧率变化曲线,见图7。图中的第2点和第3点均是取样两次的试验点,曲线是按其平均值给出的。

根据图7可以反映出1号高炉的煤粉燃烧程度的变化情况,具体如下:

(1) 通过煤粉喷枪进入风口燃烧区后,在第1点的煤粉燃烧率既已达到67%,比有的高炉只能达到40%~50%左右的燃烧率^[8]要好很多。

(2) 根据我国的高炉研究以及国外资料可知,在风口前端第2点的燃烧率高低是衡量煤粉燃烧率的关键数值,一般应在70%以上,因为在此的未燃煤粉会以极快的速度随煤气流上升离开燃烧带,再也无法进入燃烧带燃烧,而以碳粒的状态随煤气进入料柱。第

2点的煤粉燃烧率经过两天分两次取样,其计算结果分别为97%和95%,远远超过合适煤比应具有的燃烧率(70%左右),说明在目前条件下,1号450 m³高炉还有较大的进一步提高煤比的潜力。

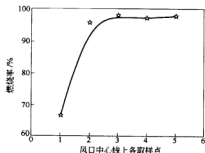


图7 风口前不同取样点的煤粉燃烧率变化曲线

(3) 在不同的喷煤量和富氧率的条件下风口前同一种煤粉的燃烧率也是不同的。例如,虽然2号和3号试样是第2个取样点在不同时间取样的同一位置的煤粉试样,4号和7号试样是沿风口中心线上第3个取样点在不同时间取样的同一位置的煤粉试样,但是显然当时各点的煤粉燃烧率分别为 $\eta_2 = 97\%$, $\eta_3 = 95\%$, $\eta_4 = 96\%$, $\eta_7 = 99\%$ 。其中,3号试样取样时的富氧率 $O_{2b3} = 3.30\%$,比2号试样取样时的富氧率 $O_{2b2} = 1.60\%$ 要高很多,但是它们的喷煤比却分别为158 kg/t和149 kg/t,平均风温分别为1023℃和1027℃,结果是3号试样的燃烧率 $\eta_3 = 95\%$ 比2号试样的燃烧率 $\eta_2 = 97\%$ 要低;同样4号试样取样时的喷煤比 $M_4 = 158$ kg/t要比7号试样取样时的喷煤比 $M_7 = 153$ kg/t要大,它们的富氧率 $O_{2b4} = 3.30\%$ 略小于 $O_{2b7} = 3.70\%$,平均风温分别为1023℃和1020℃,结果是7号试样的燃烧率 $\eta_7 = 99\%$ 大于4号试样的燃烧率 $\eta_4 = 96\%$ 。以上情况表明,在平均风温大致相同的条件下煤粉燃烧率随喷煤量的增加而明显降低,富氧率对煤粉燃烧率的影响并不是很显著。

(4) 第3点、第4点的煤粉燃烧率均达到96%以上,只能属于正常燃烧率,但仍应属于较高水平。

(5) 煤粉燃烧率较高的原因在于以下几点:

- 1) 富氧率较高,1.60%~3.70%;
- 2) 风温较高,平均高于1020℃;
- 3) 高炉操作较顺。

4 结论

(1) 在不同的富氧量与喷煤量的条件下,采用高炉风口取样的方法对唐山建龙1号高炉煤粉燃烧状况进行了取样分析,结果表明煤粉燃烧率较高,还有较大的进一步提高煤比的潜力。

(2) 在进行风口取样时,采用的一次性的自制枪头及反吹装置,基本上防止了取样枪的堵塞现象,但是还有待改善,特别是枪头需要使用更加耐高温的材料制作。

(3) 采用煤岩相的显微结构观察与统计的方法找出煤粉燃烧后的灰分的方法,比采用人工方法剔除渣铁等杂质得到煤粉燃烧后的灰分的方法更加准确,能使计算出的燃烧率更加接近燃烧实际。

(4) 对于唐山建龙高炉来说,在平均风温大致相同的条件下,煤粉燃烧率随喷煤量的增加而明显降低,喷煤量对煤粉燃烧率的影响比富氧率对煤粉燃烧率的影响更加显著。

参考文献

- 1 汤清华,等. 高炉富氧喷煤的煤粉燃烧及其对高炉冶炼的影响.

钢铁,1989,(1):5~9

- 2 杨永宜,杨彦慧. 高炉风口回旋区煤粉燃烧动力学研究. 金属学报,1986,22(2):49~64
- 3 杜鹤柱,刘新. 高炉风口区煤粉燃烧率的研究. 炼铁,1986,(1):11~18
- 4 高胜. 风口取样装置在攀钢的应用. 四川冶金,2005,(4):7~9
- 5 魏国,等. 实验室模拟燃烧装置,攀钢高炉喷吹用煤粉的配煤实验. 钢铁钒钛,2000,(12):1~4
- 6 谢炳生,等. 高炉喷吹煤粉的数学模型. 钢铁,1985,(10):12~17
- 7 宋建成,等. 包钢高炉富氧喷煤过程风口区煤粉燃烧程度评价新进展. 见:炼铁学术年会论文集,1993:791~803(内部资料)
- 8 陈屏译. 连钢4号高炉喷煤燃烧率的高温取样检测. 炼铁,2004,(6):45~47

南钢 4 号高炉炉役后期的操作与维护

常 健 朱俊虹 郭 豪

(北京科技大学)

摘 要: 通过对南钢 4 号高炉炉役后期采取的精料、优化操作制度、提高煤比、富氧、稳定送风制度等措施,灵活利用上下部调剂手段,制定合理的操作制度和管理制度,4 号高炉既实现了稳定、长寿,又获得较好的经济技术指标,达到高产的目的。

关键词: 高炉 炉役 维护

Operation and Maintenance for Nanchang Steel No.4 Blast Furnace in the Later Stage of Campaign

Chang Jian Zhu Junhong Guo Hao

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: By using beneficiated burden material, optimal operational system, coal ratio increasing, oxygen enrichment improvement and stable blowing system, flexible dispensing and reasonable managing in Nanchang Steel No.4 blast furnace to meet the target of both stable, long campaign operation, technical and economic target and high output.

Keywords: blast furnace campaign maintenance

1 概况

炼铁厂 4 号高炉有效容积 350 m³,采用了双钟炉顶,炉底采用当时较为先进的“陶瓷杯”技术,配备了 3 座外燃式热风炉,全冷却壁的冷却方式,于 1995 年 3 月 23 日投产,至今已进入生产的第 10 个年头,单位炉容产铁近 10000 t/m³;设计炉龄 6 年,2001 年项修,只更换炉腹以上冷却壁、大小钟,其余设备严重老化,风口带冷

却壁烧坏 8 个,炉缸铁口侧热流已超过 3.5 万 kJ/(m²·h),炉皮多处开裂,炉身炉腹大部分冷却壁进出水管拉断,水管破裂,煤气下降管下沉开裂,上料系统、煤气系统隐患重重。经过各部门人员的不懈努力,结合生产的实际情况,按照“护炉工作是中心,炉况顺行为重点,高炉长寿不减产”的操作方针,通过采取精料、确定合理的操作制度、加强炉役后期的维护和管理,使 4 号炉实现了强化冶炼生产,取得了良好的技术经济指标(见表 1)。

表 1 4 号高炉近几年主要技术经济指标

| 时 间 | 利用系数 /(t·(m ³ ·d) ⁻¹) | 冶炼强度 /(t·(m ³ ·d) ⁻¹) | 燃料比 /kg·t ⁻¹ | 焦比 /kg·t ⁻¹ | 煤比 /kg·t ⁻¹ | 品位 /% | 风温 /℃ | 风速 /(m·s ⁻¹) | 富氧 /% | 热风压力 /kPa | 炉顶压力 /kPa | 生铁含硅 /% | [S] /% | <5 mm 粉料 比例/% |
|--------------|---|---|----------------------------|---------------------------|---------------------------|----------|----------|-----------------------------|----------|--------------|--------------|------------|-----------|------------------|
| 2000 年 | 3.039 | 1.559 | 513 | 410 | 124.2 | 58.90 | 1056 | 141.8 | 1.23 | 161.6 | 50.9 | 0.614 | 0.031 | 7.01 |
| 2001 年 | 3.182 | 1.612 | 506 | 393 | 132.8 | 59.38 | 1052 | 142.1 | 1.37 | 152.1 | 48.31 | 0.625 | 0.029 | 7.34 |
| 2002 年 | 3.344 | 1.675 | 500 | 371 | 128.0 | 60.42 | 1087 | 150.4 | 1.76 | 153.3 | 56.05 | 0.677 | 0.028 | 6.89 |
| 2003 年 | 3.413 | 1.774 | 518 | 399 | 128.4 | 59.11 | 1092 | 156.6 | 2.10 | 149.6 | 55.02 | 0.731 | 0.035 | 3.75 |
| 2004 年 1~2 月 | 3.608 | 1.782 | 492 | 385 | 126.3 | 58.78 | 1090 | 156.2 | 2.60 | 159.4 | 58.52 | 0.739 | 0.031 | 2.94 |

2 生产操作实践

4 号高炉将在 2004 年下半年进行大修。在此期间,根据原燃料变化及高炉实际生产情况,把防止炉凉、保护炉缸、纠正偏料、杜绝管道作为炉役后期技术

操作的重点。操作上以安全顺行为前提,寻求合理的操作制度和维护合理的操作炉型,在保证炉内煤气流分布合理、提高煤气利用率的前提下,适当抑制边缘煤气流、发展中心煤气流,以减轻边缘煤气流对高炉内衬的冲刷^[1]。



2.1 精料方针

在精料的前提下,严格把握粉末入炉量。南钢的烧结矿比较紧张,生矿配比基本都在10%左右;除了一烧有槽下筛分外,球团、生矿、二烧等均无槽下过筛。随着二烧、球团比例的提高,大量的粉末进入高炉。2001年7月项修,改造了槽下一烧的部分筛子和焦筛,改造后的悬臂梳齿振动筛的筛分效率明显好转,把小于5mm的粉料由10%减少到了8%以下;2002年1月,在一烧吃紧、二烧大比例使用的情况下,24号、33号三个矿仓上加装振动筛,有效地减少了二烧的粉末入炉量;12月,在改造后的一烧振动筛上进行了双层筛面的改造。这些举措使小于5mm的粉料降至5%以下,明显地改善了料柱的透气性,增加了高炉的受风能力,使稳定、顺行的生产状况得以持续。

2.2 稳定操作制度

高炉生产的连续性决定了它必须要有一个稳定的状态,合理、稳定的操作制度是高炉连续生产的重要保障。4号炉近几年取得的技术经济指标与它的稳定操作是密不可分的^[2]。

2.2.1 适当发展中心,抑制边缘煤气流

4号炉进入炉役后期,冷却壁大面积破损,依靠发展边缘煤气流是行不通的,这样会加速炉衬的破损和冷却壁的损坏速度,更容易造成炉墙的结厚、结瘤等。

加大喷煤量,提高标准风速,是发展中心气流的重要方法之一。随喷煤量的增加,中心气流的发展为提高富氧量、风温等提供了空间,使其互为补充,活跃了炉缸,克服了后期高炉漏水点多造成的渣铁物理热和流动性差的情况。热风炉空、煤气预热装置投入使用,使风温水平提高,推行全风温操作,风温水平上升到1100℃左右,提高了置换比,为4号炉在炉役后期增产节焦、降本降耗提供了保证。

较大的正装比例也是发展中心的重要措施。在稳定下部送风制度的同时,做好上下部调剂,上部装料制度也趋于稳定,矿批一直维持在9.0t、料线1200mm,PPKK+3KKPP、5PPKK+2KKPP、6PPKK+KKPP的料制之间转换,稳定的调剂范围使操作炉型相对稳定。努力减少休、慢风,使炉墙形成稳定的渣皮保护,也是减缓炉衬、冷却壁损坏的关键。

2.2.2 确立合适的日常操作参数、方针

炉役后期高炉的冷却壁破损多,经常出现漏水的现象。因此,严格规范操作、杜绝严重的跑偏现象,作为日常操作方针加强监督、管理制度。[Si]控制在0.6%~0.8%,不允许低于0.5%时没有提炉温动作的现象出现,渣碱在花斑~灰心的范围内;同时要重视物理热的变化,确保有良好的渣铁物理热和炉渣流动

性。严格执行厂规定的每月两次值班工长分析会制度,分析个人操作得失和总结成功经验,制定下一阶段的操作方针。加强冷却壁和风口工作状况的巡检,及时查出漏水部位,及时采取有效措施,预防炉缸向凉、冻结事故的发生。

3 维护与管理

3.1 进行长期连续性的护炉工作

4号高炉采用水冷炉底,对炉底、炉缸的维护要求更加严格。自2003年8月发现炉缸冷却壁热流异常、炉底温度上升后,坚持配加一定比例的钎钎矿进行护炉工作,并禁止任何洗炉措施的使用。还对日常操作方针做相应调整,如提高炉温等。2003年11月以来,炉缸冷却壁1号、15号水温差居高不下,热流报警;采取从风口喷入钎钎矿粉进行定点维护,铁口上方1号、14号风口加衬套、临时堵风口等措施都收到了良好的护炉效果,为维护炉缸冷却壁,避免炉缸、炉底烧穿起到了巨大作用。

3.2 强化高炉维护操作

随闭死冷却壁数量的上升,操作炉型不规则的情况更加突出,边缘气流更加难以驾驭,一方面在加强外喷水管理上尽量做到均匀强度适中、不漏点的同时,另一方面在边缘气流易发展的部位、管道严重的地方调整送风参数,改变风口长短、大小等以稳定煤气流,保护炉衬^[3]。

3.3 加强日常工作的管理

3.3.1 强化炉前铁口工作的管理

后期高炉维护的工作量大而繁杂,铁口区域冷却壁的寿命基本上决定着炉役的长短。为了加强这个薄弱环节的管理,从2001年底就开始在5座高炉中率先试用无水炮泥,克服了有水炮泥本身具有的强度低、不耐冲刷等带来的铁水出不尽、深度不合格、泥包不牢固、易跑大流等危害。同时又成功地积累了无水炮泥的使用经验,为5座高炉全部使用无水炮泥提供了技术支持。现在,我们的铁口工作要求严格遵守:深度大于500mm、全风堵口率100%、泥套完好率100%;杜绝潮铁口出铁,控制好打泥量,统一各班工作,保持铁口通过的一致性;推行铁口预处理工作,保证正点出铁,放净渣铁。

3.3.2 做好冷却壁热流测定工作

对炉腹、炉腰等重点部位进行一周三次的热负荷测量,炉缸铁口两边冷却壁的热流要每天两次、水温差要每小时测量一次。把测量值纳入日常参数的管理范围,发现异常情况,立即上报并果断采取措施。发现炉皮发红、开裂,随时加外喷水,以防炉皮烧穿,并进行焊

补、加固处理。

3.3.3 加强设备管理,抓好设备点检

尽量减少因设备故障造成高炉减风和慢风,尤其要杜绝重大设备事故,因为由此引发的高炉长时间非计划休风对高炉合理操作炉型的破坏是致命的^[4]。

4 结论

(1) 炉役后期“精料”、适当发展中心煤气流、抑制边缘气流,是避免高炉冷却壁进一步烧坏,减少结厚、结瘤,维持合理操作炉型的关键。

(2) 加强日常操作的管理,做好后期热流测定工作和铁口两侧冷却壁重点区域的维护,严格炉前出铁工作的管理,是炉役后期维护的重点。

(3) 南钢4号高炉炉役后期生产实践表明,炉役后期加强炉体维护,灵活利用上下部调剂手段,制定合理的操作制度和管理措施,同样可以获得较好的经济技术指标,达到长寿不减产、护炉与强化并进、高产低耗的目标。

参考文献

- 1 周敏生,曹传根. 铜冷却壁在高炉上的安装和使用. 世界钢铁, 1999, (3):1-10
- 2 金觉生. 高炉长寿与冷却管理. 宝钢技术, 1996, (5): 6-9
- 3 徐矩良. 关于高炉寿命的几点看法. 见:高炉长寿及快速修衬技术研讨会论文集, 1999: 1-3(内部资料)
- 4 宋阳升. 延长高炉炉缸寿命的新途径. 炼铁, 1994, 13(增刊): 9-13

南(昌)钢 4 号无料钟高炉多环布料实践

万淑霞^{1,2} 杨世山¹ 经文波²

(1 北京科技大学 2 南昌钢铁有限责任公司)

摘要: 通过分析考虑无料钟高炉布料的影响因素和特点, 结合前人的研究成果和计算机技术, 建立了无料钟高炉多环布料数学模型。通过该模型计算无料钟多环布料后炉料的初始分布, 定性定量地分析研究了无料钟高炉的布料特性。

关键词: 高炉 无料钟炉顶 多环布料 数学模型

A Practice of Many-Loops Burden Distribution of Nanchang Steel No. 4 Bell-less Blast Furnace

Wan Shuxia^{1,2} Yang Shishan¹ Jing Wenbo²

(1 University of Science and Technology Beijing 2 Nanchang Steel Co., Ltd.)

Abstract: Through analysis of the effect factors and characteristic of blast furnace burden distribution, and with the help of literature knowledge and computer programming, a mathematical model of the burden distribution for bell-less top blast furnace was established. The many-loops burden original distribution in the throat was calculated, and the burden distribution characteristic of the bell-less top blast furnace was theoretically studied qualitatively and quantitatively.

Keywords: blast furnace bell-less top many-loops burden distribution mathematical model

1 引言

在高炉设备、原燃料和下部条件一定时, 由高炉装料制度决定的炉料在炉内初始分布对高炉内的煤气流分布、煤气利用、高炉顺行和长寿有很大的作用。由于影响炉料初始分布因素较多, 迄今为止国内一些研究仅限于理论探讨, 且考虑的影响因素较少, 不适应高炉生产使用。高炉操作也没能够真正利用无料钟布料技术定性和定量地控制炉料初始分布。本文力图克服以上不足, 通过建立无料钟高炉多环布料数学模型, 运用该数学模型对无料钟高炉多环布料特性进行了系统研究。

2 无料钟高炉多环布料数学模型建立

2.1 无料钟高炉多环布料影响因素

高炉无料钟多环布料是极其复杂的, 其布料时炉料体积是层层叠加的, 相互影响, 如图 1 所示。它受到以下因素影响:

(1) 炉料在溜槽上受不同的溜槽倾角和溜槽转速的离心力作用的变加速滑落运动;

(2) 炉料在炉喉空区中在半径方向、半径切线方

向和垂直方向上受煤气阻力作用的变加速运动;

(3) 炉料堆角规律;

(4) 每批炉料中矿石和焦炭的体积及其在每个环位的布料多少;

(5) 每批矿石和焦炭的料线以及料尺在炉喉半径方向上的位置。

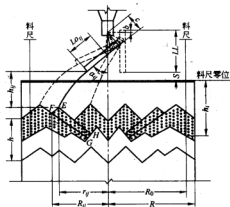


图 1 炉料在溜槽上运动及在炉内初始分布示意图

2.2 无料钟高炉多环布料特点及布料数学模型假设条件

根据无料钟高炉多环布料特点,对布料数学模型做以下假设:

- (1) 炉料在高炉内以高炉中心为轴,呈轴对称层状分布;
- (2) 矿石与焦炭无混合现象,料层分界为一平滑的锥面^[1];
- (3) 布料过程中原始料面固定,堆尖位置在料流落点轨迹上;
- (4) 正常生产时炉料堆尖处在高炉溜槽与炉喉炉墙之间区域,且在炉料与炉喉炉墙碰撞点以上位置;
- (5) 为保证布料准确,每批炉料必须在规定的圈数内布完,每圈布料量相等。

2.3 无料钟高炉多环布料数学模型

炉料 i (i = 矿或焦) 在溜槽第 j 环上运动及在炉内初始分布图如图1所示。计算公式如下:

- (1) 炉料 i 通过中心喉管运动与溜槽碰撞时速度为 v_i ^[2]:

$$v_i = 0.35 \sqrt{3.2g(D_H - D_i)/4} \quad (1)$$

式中 D_H ——无料钟中心喉管直径, m;

D_i ——单块炉料 i 直径, m;

g ——重力加速度, m/s²。

- (2) 炉料 i 离开溜槽时的速度。经分析推导炉料 i 在溜槽上运动距离为:

$$L_{ij} = L_0 - b - c \cot \alpha_{ij} \quad (2)$$

式中 L_0 ——溜槽全长, m;

b, c ——溜槽定位尺寸, m;

α_{ij} ——炉料 i 第 j 环位溜槽倾角, (°)。

分析导出其离开溜槽速度为:

$$v_{ij} = \sqrt{2g(\cos \alpha_{ij} - \mu_1 \sin \alpha_{ij})L_{ij} + \omega^2 L_{ij}^2 \sin \alpha_{ij} (\sin \alpha_{ij} + \mu_1 \cos \alpha_{ij}) + (v_i \cos \alpha_{ij})^2} \quad (3)$$

式中 μ_1 ——炉料 i 与溜槽间摩擦系数;

ω ——溜槽转速, r/s。

- (3) 炉料 i 在炉喉空区中运动。炉料 i 在炉喉空区中按料线 h_i 下落, 最终下落高度 h_{ij} (m), 将 h_{ij} 等分为 n 份微元空间 ($n \rightarrow \infty$), 其间单块炉料 i 下落各方向上加速度近似恒定。则其在 k 方向受煤气阻力为:

$$F_{kijf} = 0.5 k_1 S_{i0} \rho_m v_{kijf}^2 \quad (f = 1, 2, \dots, n) \quad (4)$$

式中 k_1 ——阻力系数;

S_i ——单块炉料 i 最大断面积, m²;

ρ_m ——炉喉内煤气实际密度, kg/m³;

v_{kijf} ——单块炉料 i 在炉喉内 k 方向上相对于煤气的速度, m/s。

根据牛顿第三定律、运动方程和炉料 i 下落时间可解得炉料 i 第 j 环堆尖与中心间距 r_{ij} 。

- (4) 炉料堆角计算。同种炉料在炉内堆尖内外堆角相差不大, 可近似认为其相等, 其堆角 β_{ij} 满足公式^[2]:

$$\tan \beta_{ij} = \tan \beta_0^i - k_2 h_{ij} / R_{ij} \quad (5)$$

式中 β_0^i ——自然堆角, (°);

k_2 ——修正系数;

R_{ij} ——炉料 i 在第 j 环的外环半径, m。

- (5) 炉料在炉喉内分布计算。炉料 i 在第 j 环位布料后, 相应的图1中 EFGH 截面所围成的封闭体积 (m³) 为:

$$V_{ij} = n_{ij} V_i / N_i \quad (6)$$

式中 n_{ij} ——炉料 i 第 j 环布料圈数;

V_i ——炉料 i 一批料体积, m³;

N_i ——炉料 i 布料圈数。

由以上计算公式和原理建立无料钟高炉多环布料数学模型, 用 VB 编程, 对南(昌)钢4号高炉的炉料初始分布进行了模拟计算, 其主画面如图2所示, 计算结果如图3所示。

由于在高炉内炉料中矿石与焦炭是分层分布的, 焦炭透气性要比矿石透气性好, 故高炉某区域矿、焦层厚度之比越大, 其透气性越低, 即高炉某区域炉料透气性好坏由该区域中矿、焦层厚度之比决定。依此类推衡量发展边缘与发展中心的尺度是边缘矿、焦层厚度比与中心矿、焦层厚度比之比值大小。

利用该数学模型可对影响布料的参数进行任意组合计算, 定性定量地显示炉料在炉内的初始分布, 便于对无料钟高炉布料特性进行系统理论研究, 发现高炉布料规律, 指导操作者科学分析和控制布料, 提高其分析解决问题的能力, 通过实践解决了南(昌)钢模拟布料技术难题。

3 南钢4号高炉无料钟多环布料特性研究

根据目前大中小型高炉实际生产, 无料钟高炉一般布料方式有: 等料线分装、正同装、正分装、倒分装、倒同装、中心加焦等, 另外还有一些特殊的布料方式如: 布料溜槽倾角增加、双装、∞型布料等。以南钢4号高炉为研究对象, 其主要的高炉参数条件如表1所示, 溜槽倾角位置与角度关系如表2所示。变动高炉上部主要调节因素, 应用无料钟高炉多环布料数学模型系统理论计算炉料初始分布, 计算结果如表3所示, 研究其布料特性如下。

从表3可以看出, 在其他因素相同的情况下, 通过对比研究南钢1号无料钟高炉的布料试验, 4号高炉的布料料初始分布计算结果按加重边缘、减轻中心由强至弱的顺序是:

表3 布料计算结果

| 装料特点 | 装料顺序 | 溜槽位置 | 料线/m | | 矿石批重 /kg | 焦炭负荷 | 边缘矿、焦 厚度比 a | 中心矿、焦 厚度比 b | $\frac{a}{b}$ |
|----------------------|---|---|---|----------|-------------|-------|------------------|------------------|---------------|
| | | | 矿 O | 焦 C | | | | | |
| 等料线分装 | 比较基准 | O \downarrow C \downarrow | O: $\frac{87654}{11111}$ C: $\frac{87654}{11111}$ | 1.0 | 1.0 | 12000 | 3.00 | 1.245 | 1.152 |
| | 提高料线 | O \downarrow C \downarrow | O: $\frac{87654}{11111}$ C: $\frac{87654}{11111}$ | 0.9 | 0.9 | 12000 | 3.00 | 1.229 | 1.265 |
| | | O \downarrow C \downarrow | O: $\frac{87654}{11111}$ C: $\frac{87654}{11111}$ | 0.8 | 0.8 | 12000 | 3.00 | 1.219 | 1.614 |
| | 增大矿石批重 | O \downarrow C \downarrow | O: $\frac{87654}{11111}$ C: $\frac{87654}{11111}$ | 1.0 | 1.0 | 12600 | 3.00 | 1.218 | 1.180 |
| | | O \downarrow C \downarrow | O: $\frac{87654}{11111}$ C: $\frac{87654}{11111}$ | 1.0 | 1.0 | 13200 | 3.00 | 1.184 | 1.223 |
| | 减少焦炭负荷 | O \downarrow C \downarrow | O: $\frac{87654}{11111}$ C: $\frac{87654}{11111}$ | 1.0 | 1.0 | 12000 | 2.90 | 1.216 | 1.196 |
| | | O \downarrow C \downarrow | O: $\frac{87654}{11111}$ C: $\frac{87654}{11111}$ | 1.0 | 1.0 | 12000 | 2.80 | 1.162 | 1.262 |
| | 减少矿、焦溜 槽倾角 | O \downarrow C \downarrow | O: $\frac{85432}{11111}$ C: $\frac{85432}{11111}$ | 1.0 | 1.0 | 12000 | 3.00 | 1.195 | 1.449 |
| | | O \downarrow C \downarrow | O: $\frac{85432}{11111}$ C: $\frac{85432}{11111}$ | 1.0 | 1.0 | 12000 | 3.00 | 1.261 | 1.686 |
| | 正分装 | O \downarrow C \downarrow | O: $\frac{87654}{11111}$ C: $\frac{87654}{11111}$ | 1.0 | 0.8 | 12000 | 3.00 | 1.558 | 2.058 |
| 正分装倒分装混装 | O \downarrow C \downarrow C \downarrow O \downarrow | O: $\frac{87654}{11111}$ C: $\frac{87654}{11111}$ | 1.0/0.8 | 0.8/1.0 | 12000 | 3.00 | 1.046 | 0.878 | 1.191 |
| 倒分装 | C \downarrow O \downarrow | O: $\frac{87654}{11111}$ C: $\frac{87654}{11111}$ | 0.8 | 1.0 | 12000 | 3.00 | 1.001 | 1.215 | 0.824 |
| 正同装 | OC \downarrow | O: $\frac{87654}{11111}$ C: $\frac{87654}{11111}$ | 1.0 | 0.0 | 12000 | 3.00 | 2.726 | 0.000 | ∞ |
| 正同装倒同装混装 | OC \downarrow CO \downarrow | O: $\frac{87654}{11111}$ C: $\frac{87654}{11111}$ | 1.0/0.0 | 0.0/1.01 | 12000 | 3.00 | 1.161 | 1.125 | 1.033 |
| 倒同装 | CO \downarrow | O: $\frac{87654}{11111}$ C: $\frac{87654}{11111}$ | 0.0 | 1.0 | 12000 | 3.00 | 0.516 | 9.618 | 0.054 |
| 正分装正同装 | O \downarrow C \downarrow OC \downarrow | O: $\frac{87654}{11111}$ C: $\frac{87654}{11111}$ | 1.0/1.0 | 0.8 | 12000 | 3.00 | 1.872 | 0.195 | 9.607 |
| 正分装倒同装 | O \downarrow C \downarrow CO \downarrow | O: $\frac{87654}{11111}$ C: $\frac{87654}{11111}$ | 1.0 | 0.8/1.0 | 12000 | 3.00 | 0.934 | 0.804 | 1.162 |
| 倒分装正同装 | C \downarrow O \downarrow OC \downarrow | O: $\frac{87654}{11111}$ C: $\frac{87654}{11111}$ | 0.8/1.0 | 1.0 | 12000 | 3.00 | 1.177 | 0.747 | 1.574 |
| 倒分装倒同装 | C \downarrow O \downarrow CO \downarrow | O: $\frac{87654}{11111}$ C: $\frac{87654}{11111}$ | 0.8 | 1.0/1.0 | 12000 | 3.00 | 0.737 | 1.431 | 0.515 |
| 双装布料 | O \downarrow O \downarrow C \downarrow C \downarrow | O: $\frac{87654}{11111}$ C: $\frac{87654}{11111}$ | 1.0/1.0 | 1.0/1.0 | 12000 | 3.00 | 1.043 | 0.945 | 1.104 |
| 中心加矿 | O \downarrow C \downarrow | O: $\frac{87654}{11111}$ C: $\frac{87654}{11111}$ | 1.0 | 1.0 | 12000 | 3.00 | 1.017 | ∞ | 0.000 |
| 中心加焦 | O \downarrow C \downarrow | O: $\frac{87654}{11111}$ C: $\frac{87654}{11111}$ | 1.0 | 1.0 | 12000 | 3.00 | 1.368 | 0.000 | ∞ |
| 矿布料溜槽倾角 增加 | O \downarrow C \downarrow | O: $\frac{43678}{11111}$ C: $\frac{87654}{11111}$ | 1.0 | 1.0 | 12000 | 3.00 | 2.400 | 0.359 | 5.226 |
| 矿、焦布料溜槽倾角 增加 | O \downarrow C \downarrow | O: $\frac{43678}{11111}$ C: $\frac{43678}{11111}$ | 1.0 | 1.0 | 12000 | 3.00 | 1.001 | 1.979 | 0.506 |
| 焦布料溜槽倾角 增加 | O \downarrow C \downarrow | O: $\frac{87654}{11111}$ C: $\frac{43678}{11111}$ | 1.0 | 1.0 | 12000 | 3.00 | 0.485 | 3.709 | 0.131 |
| 焦 a 由大变小的型 布料 | O \downarrow C \downarrow | O: $\frac{87654}{11111}$ C: $\frac{8765434}{111111}$ | 1.0 | 1.0 | 12000 | 3.00 | 1.222 | 0.950 | 1.286 |
| 矿、焦 a 由大变小 的型布料 | O \downarrow C \downarrow | O: $\frac{8765434}{1111111}$ | 1.0 | 1.0 | 12000 | 3.00 | 1.156 | 0.945 | 1.224 |
| 矿 a 由大变小的型 布料 | O \downarrow C \downarrow | O: $\frac{8765434}{1111111}$ C: $\frac{87654}{11111}$ | 1.0 | 1.0 | 12000 | 3.00 | 1.168 | 1.022 | 1.143 |
| 矿 a 由小变大的型 布料 | O \downarrow C \downarrow | O: $\frac{43678}{11111}$ C: $\frac{87654}{11111}$ | 1.0 | 1.0 | 12000 | 3.00 | 1.757 | 0.788 | 2.230 |
| 矿、焦 a 由小变大 的型布料 | O \downarrow C \downarrow | O: $\frac{43678}{11111}$ | 1.0 | 1.0 | 12000 | 3.00 | 1.239 | 1.440 | 0.861 |
| 焦 a 由小变大的型 布料 | O \downarrow C \downarrow | O: $\frac{87654}{11111}$ C: $\frac{43678}{11111}$ | 1.0 | 1.0 | 12000 | 3.00 | 0.757 | 2.789 | 0.271 |

一般布料时:正同装或中心加焦→正分装→等料线分装→倒分装→倒同装,同实际一致。另外发现了同以往布料规律的一些不同之处,并对其进行了进一步完善:当焦炭堆角大于矿石堆角分装布料时,由于矿石较焦炭平铺性好,提高矿、焦料线、增加矿批重、减少焦炭负荷或减少矿、焦溜槽倾角,边缘相对中心加重,中心相对透气性改善。

特殊布料时:正同装(∞)或中心加焦(∞)→正分装正同装(9.607)→矿布料溜槽倾角增加(5.226)→矿 α 由小变大 \circ 型布料(2.230)→正分装(2.058)→倒分装正同装(1.574)→焦 α 由大变小 \circ 型布料(1.286)→矿、焦 α 由大变小 \circ 型布料(1.224)→正分装倒分装混装(1.191)→正分装倒同装(1.162)→等料线分装(1.152)→矿 α 由大变小 \circ 型布料(1.143)→双装布料(1.104)→正同装倒同装混装(1.033)→矿、焦 α 由小变大 \circ 型布料(0.861)→倒分装倒同装(0.515)→矿、焦布料溜槽倾角增加(0.506)→焦 α 由小变大 \circ 型布料(0.271)→焦布料溜槽倾角增加(0.131)→倒同装

(0.054)→中心加矿(0.000)。

为了实现长寿高效,一般应采取正分装或等料线装料顺序方法,采用同时提高矿、焦料线、增大矿石批重、增加矿溜槽倾角、减少焦溜槽倾角,或同时减少矿、焦溜槽倾角,加重边缘,减轻中心。

4 结论

通过建立无料钟高炉多环布料数学模型,用VB编程并应用其对南(昌)钢4号高炉的炉料初始分布进行了模拟计算,系统地分析研究了无料钟高炉的布料特性。计算结果论证了一般布料规律,并发现当焦炭堆角大于矿石堆角分装布料时,提高矿、焦料线、增加矿石批重、减少焦炭负荷或减少矿、焦溜槽倾角,边缘相对中心加重,中心相对透气性改善。

参考文献

- 1 神原健二郎,著.高炉解体检研究.刘晓侦,译.北京:冶金工业出版社,1980:32~33
- 2 刘云彩.高炉布料规律.北京:冶金工业出版社,1984:23~68

邢钢 2 号高炉冷却水温差检测系统的开发与应用

马保良 左海滨

(北京科技大学)

摘 要: 高炉冷却水温差检测系统的使用,可以监测高炉冷却壁的热交换过程和判断高炉炉体侵蚀情况,对保证高炉安全生产、延长高炉寿命有着重要的指导意义。邢钢利用 2 号高炉装备的冷却水温差检测系统,通过对水温差波动的分析,可以推断出炉墙的工作状态,并据此做出相应调整,从而达到了稳定高炉生产的目的。

关键词: 高炉 冷却 冷却水温差

The Exploitation and Application of Cooling Water Temperature Monitoring System at Xingsteel's No.2 BF

Ma Baoliang Zuo Haibin

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: Cooling water temperature monitoring system for BF can monitor the heat exchanger in the BF cooling stove and judge the furnace wear line. It can provide important guiding function for BF safety in production and the elongation of campaign. This system was equipped on the Xingsteel's No. 2 BF. Through analysis on the temperature difference of cooling water, the working state of lining was conjectured and the stable operation of BF was gained.

Keywords: blast furnace cooling temperature difference of cooling water

1 引言

高炉炼铁的整个冶金反应都是在密闭的高炉内发生的,高炉冶炼技术人员需要随时通过各种数据掌握高炉的运行状态。高炉冷却系统水温差的测量可以监测高炉冷却壁的热交换过程,判断高炉炉体侵蚀情况,对保证高炉安全生产、延长高炉寿命有着重要的指导意义^[1]。传统的高炉水温差检测是靠专人定期监测完成的。近年来,人们开发了一种高炉冷却水温差检测系统,用来在线监测高炉冷却水的温度变化情况。本文主要介绍邢钢 2 号高炉装备的高炉冷却水温差检测系统的开发和现场应用情况进行介绍。

2 高炉本体情况

邢钢 2 号高炉炉缸炉底采用陶瓷砌体(刚玉莫来石和复合棕刚玉)与烧成碳块(345 mm×345 mm×345 mm)结合的“陶瓷杯”结构,共三层光面冷却壁,材质为灰口铸铁,厚度为 120 mm,冷却水压 0.4 MPa。风口、铁口、渣口均采用组合砖砌筑,材质为复合棕刚玉。

炉腹耐火材料为高铝砖,炉腰耐火材料为烧成铝碳砖。炉腹和炉腰段冷却壁为 4~6 层,冷却壁本体材质为球墨铸铁,热烧成铝碳砖,镶砖厚度为 125 mm。

因该部位冷却壁是受热负荷冲击最大的部位,采用双排水管冷却,受热面的内层冷却水管为 $\phi 44.5 \text{ mm} \times 6$,管内冷却水上、下往复流动;外层冷却水管为 $\phi 38 \text{ mm} \times 5$,管内冷却水左、右往复流动,具有冷却强度大、冷却较均匀的特点,能使冷却壁本体各个部位的温度变化不大,容易在冷却壁受热面形成一层保护性的渣皮,使冷却壁内表面免受高温煤气和液渣的直接冲击。

炉身下部耐火材料为烧成铝碳砖,炉身上部耐火材料为致密黏土砖。炉身采用板壁结合的冷却结构,取代了原有的“π”形或鼻形镶砖冷却壁结构,镶砖冷却壁和冷却板间隔布置。镶砖冷却壁的材质为球墨铸铁,镶砖厚度为 70 mm,冷却板的材质为铸钢。炉身下部(七、八层冷却壁)为双层水管,上部(九、十层)为单层水管。未设置冷却壁的炉身上部,在炉壳内侧喷涂 50 mm 厚的喷涂料。

3 水温差检测系统

3.1 系统结构

本系统是典型的主从分布式系统,由上位机、温度采集单元及数字温度传感器组成。在 11 层冷却壁的

冷却水头出口安装 213 个温度检测点,水温检测元件采用一线数字温度传感器,外有保护套管。温度采集装置采用 SXWC-I 型温度采集装置,与上述一线数字温度传感器配套使用。每台温度采集装置最多可挂接

64 个传感器,温度数据通过 RS-485 总线传上位机,上位机采用通用计算机。用通讯转换器完成 RS-232 到 RS-485 的转换直接连接上位机,每个通讯转换器可挂接 128 个温度采集装置。如图 1 所示。

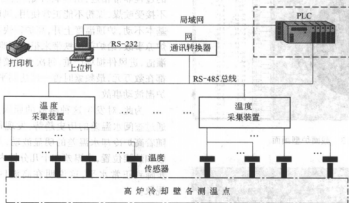


图1 系统组成框图

3.2 系统技术参数

系统温度测量范围为 $0 \sim 125^{\circ}\text{C}$, 准确度为 $\pm 0.5^{\circ}\text{C}$ ($0 \sim 85^{\circ}\text{C}$)。温度采集模块与计算机(或 PLC)之间采用 RS-485 总线,传输距离 1200 m。系统采样速度 80 点/s。

3.3 配套软件开发

根据现场实际需要,本系统共包括 6 个画面:主画面(高炉炉体侧视图及冷却壁展开图画面)、截面炉型画面、实时曲线画面、实时数据画面、历史温差趋势画面、参数设置画面。

主画面:软件运行后系统自动进入主画面,如图 2 所示。画面中,高炉冷却壁温度状况通过颜色深浅表示,右边高炉侧视图和左边的冷却壁展开图相对应。通过此图可以清晰直观地看到高炉冷却壁的温度状况。在左边的展开图中还显示了对应的冷却壁编号和当前水温差。通过点击“旋转”按钮旋转高炉便可以查看其他冷却壁温度状况。点击右边按钮可以进入相应其他画面。

截面炉型画面(图 3):左边为各层截面炉型图,当冷却壁冷却水温差变化时,截面图中对应方位的模拟炉墙厚度发生相应变化,温差大则模拟炉墙变薄,温差小则模拟炉墙变厚。红色部分为当前高炉内部模拟炉型情况。右边表格中显示当前选择层数的冷却壁出水温度及温差情况。通过右上部下拉列表的选择可以查看不同层的冷却出水温度及温差情况。

实时曲线画面(图 4):画面显示当前 1 小时内各炉

壁温差变化趋势,每页显示 4 组冷却壁,单击上边的上下箭头在本层内翻页。通过上边的下拉列表选择不同的冷却壁层号。

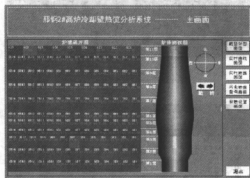


图2 主画面图

实时数据画面(如图 5):画面以表格的形式显示了所有冷却壁的出水温度、进出水温差情况,进出水温差超出参数设置画面中设置的上下限则以红色显示。拉动下边的滚动条可以查看表格其他部分。

历史温差趋势画面(图 6):通过本画面用户可以查看任何时刻的历史温差情况,通过左上边的日期选择框选择要查看的日期,通过上边的下拉列表选择要查看的层,通过单击上下箭头查看选定层的其他冷却壁水温差趋势。通过“按天显示”和“按时显示”单选框选择历史趋势是按天显示还是按时显示。当选择按时显示时,通过拖动曲线上边的滚动条查看不同时间段的

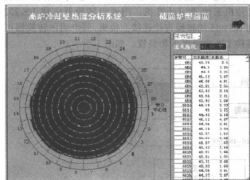


图3 截面炉型画面

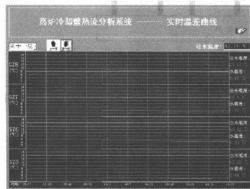


图4 实时曲线画面



图5 实时数据画面

趋势。参数设置画面(图7):通过单击画面中表格相应单元来修改各层冷却壁水温差报警的上下限温度值,修改后单击确定按钮保存。

4 冷却水温差检测对高炉生产的指导作用

邢钢2号高炉自2004年大修后开炉到2005年3月的生产期间,多次出现炉温突然波动事故,这些事故的过程非常相近:由崩料开始,然后透气性迅速下滑,不接受喷煤,煤粉不能正常使用,风口焦炭运动缓慢或基本不动,炉顶温度上升,高炉很快从正常炉况发展为炉凉事故,给炉前出铁带来很大困难,有时会造成风口灌渣,进风件损坏严重,每次更换喷枪和进风件的费用都在数万元,最频繁时曾一度达到平均20天出现一次炉温波动事故。

为此,对发生这种事故的原因进行了深入调查。通过查阅水温差的历史趋势,发现每次高炉崩料都伴随着高炉冷却水温差的明显波动,尤其集中在炉腹和炉腰位置,水温差在十几分钟内迅速上升,然后逐步降到正常水平,这说明在高温区发生了渣皮脱落现象。

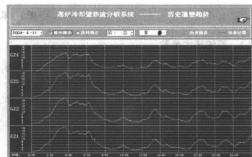


图6 历史温差趋势



图7 参数设置画面

据此可以对高炉炉温波动原因做出如下分析:

- (1) 高炉冷却水温差的波动与渣皮的脱落与增加有着密切联系;
- (2) 渣皮脱落后,直接诱导高炉发生下部崩料现象;
- (3) 崩料后,大量的生料和熔融态渣铁进入炉缸,



造成炉缸热量短期内迅速下滑;

(4) 由于下部崩料幅度较大,打乱了原有的煤气通道,造成高炉透气性变差,不能接受高炉喷煤;

(5) 渣皮不稳定的原因与上下部调剂不匹配或冷却制度不合理有关。

通过上述分析,2号高炉的生产采取了以下调整措施:

(1) 调整高温区部位的冷却强度,将水温差控制在一个较为合理范围内;

(2) 上部调剂上适当增大矿批,并充分发挥无钟炉顶的多环布料功能,稳定煤气流;

(3) 对高炉槽下筛分效果进行攻关,提高筛分效率,将入炉含粉率控制在3%以内。

随着这些措施的实施,2号高炉生产状况很快得到稳定,目前已保持在利用系数 $4.1 \sim 4.2 \text{ t}/(\text{m}^3 \cdot \text{d})$ 、焦比 340 kg/t 、煤比 160 kg/t 的水平。

5 结论

通过高炉冷却水温差检测系统应用的实践,可以得出以下结论:

(1) 高炉冷却水温差检测系统的开发为高炉的稳定生产提供了更详细、更准确的信息;

(2) 生产实践表明,高温区水温差的波动与炉内渣皮的厚度变化有着密切的联系;

(3) 渣皮脱落后,伴随着生料及熔融态渣铁突然进入炉缸,对炉缸的热平衡冲击很大,严重时会造成热制度失常,诱发其他生产事故;

(4) 通过调整水温差报警上下限,可以获得合理的冷却强度,配合稳定煤气流操作,获得比较稳定的渣皮层,进而稳定高炉的生产状态。

参考文献

- 1 李福进,孙颖英,陈至坤.高炉冷却壁水温差检测系统的研究.仪表技术与传感器,2005,(4):22-24
- 2 王东升,高新运,肖广勇,等.高炉炉墙及冷却壁状态在线检测.见:2002年全国钢铁生产学术会议暨炼铁年会文集,中国金属学会,2002,523~526(内部资料)
- 3 邹德余,何生平,徐刚,等.重钢高炉冷却水量自动调节试验.重庆工业高等专科学校学报,2002,17(增刊):1-3
- 4 崔大耀,杨友柏,江杰,等.一种高炉冷却系统水温差及热流强度在线监测技术.检测与仪表,2004,(1):55-57
- 5 王卫平,张明建,沙明,等.高炉冷却壁冷却水温差的高精度测量技术研究.冶金自动化,2004,(6):57-60
- 6 周传典.高炉炼铁生产技术手册.北京:冶金工业出版社,2002:296-297

埋纯铜管铸铜冷却壁传热性能研究[●]

吴狄峰 程素森

(北京科技大学)

摘 要: 目前高炉用铜冷却壁主要为轧铜冷却壁,其工艺成熟,但造价较高。铸铜冷却壁成本相对较低,但工艺要求较高。采用先进的技术可以消除铸铜冷却壁本体与预埋水管之间的气隙层。本文采用热态试验的方法对新型高炉用埋铜管铸铜冷却壁的传热性能进行了研究。通过热阻分析,证明了冷却壁本体与水管之间充分熔和,不存在气隙层。本文同时分析了冷却壁水管内壁水垢层对传热的影响。

关键词: 铸铜冷却壁 热态试验 热阻分析

Research on the Heat Transfer Performance of Copper-Pipe-Buried Cast Copper Cooling Stave

Wu Difeng Cheng Susen

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: At present, copper cooling stave for BF are mainly rolling ones because of its maturely manufacturing technology. However its cost is relatively higher. Cast copper ones with lower cost, on the contrary, calls for advanced technology which can eliminate the gas gap between the copper stave body and the buried water pipe. The research on the heat transfer performance of the new type of cast copper cooling stave for BF was made through thermal test in this paper. Analysis of heat transfer resistance proved that the stave body and water pipe are combined perfectly without gas gap. How the water scale on the inner water pipe's wall affected the heat transfer was also analyzed in this paper.

Keywords: cast copper cooling stave thermal test analysis of heat transfer resistance

1 引言

现有的高炉冷却壁材质主要包括铸铁、钢和纯铜 3 大类。铸铁作为高炉冷却壁的材料已有数十年的历史,但由于钢质水管和铸铁本体之间的性能差别容易导致在铸造过程中产生气隙层。为防止本体与水管之间渗碳,往往在水管外表涂抹导热较差的防渗碳层。这些都大大增加了冷却壁的热阻,严重影响了冷却壁的冷却性能和使用寿命。钢质冷却壁虽然没有上述问题,但在高温下,钢和铸铁的导热系数差别较小,而且必须切实解决制造过程中水管熔化、钻孔易出现裂纹等问题。从本质上说,铜冷却壁不能彻底改善冷却壁的冷却效果。纯铜冷却壁从根本上克服了铸铁冷却壁导热系数低、热阻大的缺点,使高炉实现更长炉龄成为可能。

目前常用的铜冷却壁的制造工艺主要有以下 3 种:轧制铜板钻孔冷却壁、使用芯棒的连铸冷却壁和埋铜管或合金管的铸铜冷却壁。国内主要采用轧制铜板钻孔

冷却壁,其具有工艺成熟、材质导热系数高、缺陷少等优点;但需焊接进、出水导管和堵头,且只能加工直形水管,造价相对高。铸铜冷却壁是在石墨铸型内,落入弯制成形的纯铜管,然后浇入铜水,冷却后经切除冒口而获得纯铜构件。铸铜冷却壁具有成本相对低、水管形状不限、通水阻力小等优点。但是由于铜管壁薄,极易在浇注过程中熔穿而导致铸件报废;同时又由于纯铜熔炼极易吸气,使铸件产生气孔。为获得致密无气孔铸件又增加制造难度;落入铸型中的铜管,既要和浇铸铜能很好融合,又不被高温铜水熔穿,因此护管措施成为获得完好铸件的关键。铸铜冷却壁只要能解决好脱气、焊接、致密性及熔合等问题,就具有很大的优势。

日本 NKK 钢铁公司从 1997 年起在每座高炉上安装使用了铸铜冷却壁,效果良好^[1]。在我国也出现了自主知识产权的埋铜管式铸铜冷却壁生产技术。然而目前铸铜冷却壁只在我国的一些高炉上试用,其热态性能缺乏试验数据的论证,因此北京科技大学与绍兴

曙光机械有限公司合作在江苏常熟冶金喷嘴厂冷却壁热态试验台对埋管式铸铜冷却壁进行了热态试验。

2 热阻分析

热态试验的原理、过程及试验结果见文献[2]。由文献[3]可知,铸铁冷却壁本体与水管之间的气隙热阻占总热阻的86%之多,因此气隙层的存在将严重影响冷却壁的性能。同为铸造工艺,铸铜冷却壁本体与预埋水管之间的熔合程度也至关重要,通过热阻分析,可以判断本体与水管之间是否存在气隙。

冷却壁传热稳定时,冷却水及其附近的冷却壁本体之间的传热可近似看做多层圆筒壁一维稳态传热。试验用冷却壁的水管为扁孔形(图1),为方便计算,把它们看做圆形来近似处理。

2.1 实测热阻

为了用试验的方法测得冷却壁本体与水管之间的热阻,共在单根水管附近布置了4个热电偶,上下分别2个,如图1所示(图中只示意了上部截面上的两个热电偶位置)。通过对冷却壁传热数值模拟计算可知,热电偶1所在的位置处的温度值可近似看做该点所在当量圆周的圆周平均温度值,因此,可利用热电偶1测得的温度值(上下两点的平均值)来计算热电偶1所在位置的当量圆周处至冷却水之间的传热热阻 R 。此处计算的热阻都是通过整个传热面积的热阻,单位为 $^{\circ}\text{C}/\text{W}$ 。

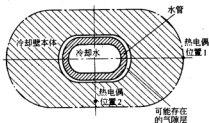


图1 水管附近布置的热电偶位置示意图

当传热处于稳态时,有:

$$Q = 1000 c v \pi d_i^2 \Delta t / 4 = (t_2 - t_1) / R$$

式中 Q ——单根水管的热流量, W ;

c ——水的比热容, $c = 4200 \text{ J}/(\text{kg} \cdot ^{\circ}\text{C})$;

v ——冷却水速度, $v = 2.0 \text{ m/s}$;

d_i ——水管的内径, $d_i = 0.0480 \text{ m}$;

Δt ——冷却水进出水温差, $^{\circ}\text{C}$;

t_1 ——冷却水平均温度, $^{\circ}\text{C}$;

t_2 ——热电偶1所在圆周处的冷却壁本体平均温度, $^{\circ}\text{C}$;

R ——热电偶1所在位置的当量圆周处至冷却水之间的总传热热阻, $^{\circ}\text{C}/\text{W}$ 。

试验测得 $\Delta t = 3.63^{\circ}\text{C}$, $t_1 = 30.03^{\circ}\text{C}$, $t_2 = 65.75^{\circ}\text{C}$, 计算得 $Q = 55000 \text{ W}$, $R = 6.49 \times 10^{-4} ^{\circ}\text{C}/\text{W}$ 。

2.2 理论计算热阻

图2所示为冷却壁本体、水管以及冷却水之间的传热模型。假设冷却壁水管与本体之间存在气隙层,则上述总传热热阻 R 可以分解成四部分,分别为水管内表面与冷却水的对流换热热阻 R_1 、水管管壁的导热热阻 R_2 、可能存在的气隙层热阻 R_3 以及本体内部至热电偶1处之间的导热热阻 R_4 。由传热学知识可知这4个热阻为串联关系,即有:

$$R = R_1 + R_2 + R_3 + R_4$$

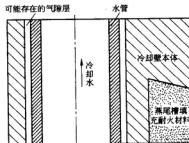


图2 冷却壁本体与水管之间传热模型

水管内表面与冷却水的对流换热热阻 R_1 为:

$$R_1 = 1 / (\alpha \pi d_i l)$$

其中:

$$\alpha = Nu \frac{\lambda_1}{d_i}, Nu = 0.023 Re^{0.8} Pr^{0.4} \varepsilon_1$$

式中 α ——水管内壁与冷却水之间的对流换热系数, $\text{W}/(\text{m}^2 \cdot ^{\circ}\text{C})$;

l ——水管的长度, $l = 1.628 \text{ m}$;

Nu ——努塞尔(Nusselt)数;

Re ——雷诺(Reynolds)数;

Pr ——普朗特(Prandtl)数;

ε_1 ——管道修正系数;

λ_1 ——冷却水的导热系数, $\text{W}/(\text{m} \cdot ^{\circ}\text{C})$ 。

在水温 30°C , 水速 2 m/s 的情况下, 带入数据 $Re = 123429$, $Pr = 5.42$, $\varepsilon_1 = 1.012$, $\lambda_1 = 0.618 \text{ W}/(\text{m} \cdot ^{\circ}\text{C})$ 得 $\alpha = 6973 \text{ W}/(\text{m}^2 \cdot ^{\circ}\text{C})$, $R_1 = 5.85 \times 10^{-4} ^{\circ}\text{C}/\text{W}$ 。

水管管壁的导热热阻 R_2 为:

$$R_2 = \frac{1}{2\pi\lambda_b} \ln \frac{d_o}{d_i}$$

式中 d_o ——水管外径, $d_o = 0.0647 \text{ m}$;

λ_b ——冷却壁本体铜的导热系数, $\text{W}/(\text{m} \cdot ^{\circ}\text{C})$ 。

在冷却壁本体平均温度为 100°C 的情况下, 带入数据 $\lambda_b = 393 \text{ W}/(\text{m} \cdot ^{\circ}\text{C})$ 得 $R_2 = 0.74 \times 10^{-4} ^{\circ}\text{C}/\text{W}$ 。

本体内表面至热电偶1处之间的导热热阻 R_4 为:

$$R_4 = \frac{1}{2\pi\lambda_b} \ln \frac{d_2}{d_1}$$

式中 d_1 ——冷却壁本体内壁直径, $d_1 = 0.0647$ m;

d_2 ——热电偶1所在位置的当量圆的直径, $d_2 = 0.1290$ m。

带入数据得 $R_4 = 1.72 \times 10^{-4}$ °C/W。

气隙层热阻 R_3 为:

$$R_3 = \frac{1}{2\pi\lambda_g} \ln \frac{d_4}{d_3}$$

式中 d_3 ——气隙层的内层直径,即冷却壁的水管外径, m;

d_4 ——气隙层的外层直径, m;

λ_g ——气隙层导热系数, W/(m·°C)。

假设气隙层的厚度为 0.1 mm, 则取 $d_3 = 0.0647$ m, $d_4 = 0.0648$ m, λ_g 取 50°C 时空气的导热系数 0.0283 W/(m·°C)。带入数据得 $R_4 = 53.4 \times 10^{-4}$ °C/W。

2.3 实测结果和理论计算比较

由上面的计算得 $R_1 + R_2 + R_3 + R_4 = 61.71 \times 10^{-4}$ °C/W。很明显, 这个热阻远大于实测数据计算的总热阻 $R = 6.49 \times 10^{-4}$ °C/W, 也远大于 $R_1 + R_2 + R_4 = 8.31 \times 10^{-4}$ °C/W。而 R_1 、 R_2 和 R_4 之和与实测结果在一个数量级上, 说明气隙热阻很小, 即可能存在的气隙层热阻 R_3 几乎可以忽略, 或者说不存在气隙层。因此, 可以认为冷却壁与冷却水管之间充分熔合。至于 R_1 、 R_2 和 R_4 之和大于总热阻 R , 一方面是因为把冷却壁本体、水管以及冷却水之间的传热模型看做多层圆筒壁一维稳态传热与实际存在差距, 另一方面是因为水管为扁孔形, 且与圆孔相差较大, 用理论公式计算存在误差。但模型用于做半定量分析是可以的。

2.4 水垢对冷却壁传热的影响

以上讨论假设水管内壁不存在水垢。现假设在水管内部均生成一层数个毫米厚的水垢, 它的存在将影响冷却壁的热阻大小和传热性能。易知该层水垢在水管整个传热面积上的热阻为:

$$R_5 = \frac{1}{2\pi\lambda_s} \ln \frac{d_1}{d_s}$$

式中 λ_s ——水垢的导热系数, W/(m·°C);

d_s ——水垢层的内径, m。

铸铁冷却壁水管内的水垢的导热系数为 1.6 ~

1.8 W/(m·°C)^[4], 此处近似作为铸铜冷却壁水管内水垢的导热系数。当水垢层的厚度分别为 1 mm、2 mm 和 5 mm 时, 相应的水垢层的导热热阻 R_5 为 1.21×10^{-3} °C/W、 2.45×10^{-3} °C/W 和 6.33×10^{-3} °C/W, 在其他传热条件保持不变的条件下, 水垢的热阻分别占总热阻的 59%、75% 和 88%。而铸铁冷却壁水管内壁分别形成 1 mm、2 mm 和 5 mm 厚的水垢层后, 水垢层的热阻占总热阻的比例分别仅为 28%、43% 和 66%^[5]。若单根水管的总热流量 Q 仍为 55000 W, 则厚为 1 mm 的水垢层的存在将使铸铜冷却壁的温度升高 140°C。而 1 mm 厚的水垢对一般的铸铁冷却壁造成的温升只为 50 ~ 100°C^[4]。因此, 在不考虑水垢层在铸铜冷却壁水管内壁生成难易程度的条件下, 导热系数极高的铸铜冷却壁对水质的要求更苛刻。

3 结论

本研究通过热态试验, 结合热阻分析对新型埋铜管铸铜冷却壁的热态性能进行了研究, 旨在研究用预埋埋铜管的铸造工艺生产的铸铜冷却壁是否存在气隙层, 同时研究了水垢对铸铜冷却壁的影响。研究结果表明:

(1) 通过热阻分析, 证明了铸铜冷却壁本体与水管之间充分熔合, 不存在气隙层。

(2) 铜冷却壁对循环水质的要求比铸铁冷却壁更高。冷却水管内壁水垢层的存在将大大增加铸铜冷却壁的传热热阻。1 mm 厚的水垢产生的水垢层导热热阻占计算模型总热阻的 59%, 同时使冷却壁的温度上升较大。

(3) 埋铜管式铸造方法, 采用先进的护管技术可以生产出高导热效率、无气隙层的满足高炉应用的铸铜冷却壁。

参考文献

- Shinichi S, et al. Cast copper cooling stove for blast furnace. In: Ironmaking Conference Proceedings, 2000; 210
- 吴狄峰. 无气隙埋铜管式铸铜冷却壁热态性能研究: [学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2005
- 宋阳升. 长寿高炉冷却及护衬技术研究: [博士学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2001
- 胡源申, 董元康, 等. 高炉冷却壁内水管结构研究与缓结垢对策. 钢铁, 2003, 38(1): 8
- 程素章, 马祥, 杨天钧. 冷却水垢对冷却壁冷却能力影响的热学分析. 钢铁, 2002, 37(7): 18

高炉铜冷却壁圆孔形与扁孔形 水冷通道换热能力的比较

郑安阳 宗燕兵 苍大强 白皓

(北京科技大学)

摘要: 对两种不同孔形水冷通道的铜冷却壁进行了对比试验,研究了通道内壁热流密度的变化规律,分析了热流密度与壁体温度的关系,结果验证了扁孔形铜冷却壁在强化传热方面的优势。

关键词: 铜冷却壁 孔形 热流密度

Research on Heat Transfer of Water Channels with Different Shapes for Copper Cooling Stave

Zheng Anyang Zong Yanbing Cang Daqiang Bai Hao

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: The comparison test of heat transfer on the copper cooling stave with different shape of water channels was introduced in this paper. The heat flux on the inner surface of the water channels was compared each other. The relation between the heat flux and the temperature of the stave was analyzed. The research results show the strong ability of heat transfer for the copper stave with oblate channels.

Keywords: copper cooling stave shape of water channels heat flux

1 引言

铜冷却壁的应用可以延长高炉寿命^[1-2]。作者所在的课题组在铜冷却壁的结构优化方面进行了大量的研究工作^[3-5]。文献[6]通过壁体温度的变化研究了不同孔形冷却壁的换热能力,本文将从冷却水带走的热流密度的角度对扁孔形和圆孔形水冷通道的换热能力进行对比,并研究热流密度与壁体温度的关系。

2 试验用铜冷却壁的结构参数

两块试验用冷却壁的外形尺寸为高×宽×厚=800 mm×280 mm×110 mm,其中一块铜冷却壁的冷却通道钻成圆孔(φ55 mm),另一块水冷通道为扁孔(φ40 mm×71.5 mm),圆孔和扁孔离热面的最短距离均为47 mm,试验冷却壁的其他参数见表1,孔形结构见图1。

表1 试验用圆孔与扁孔冷却壁的孔形参数

| 孔形 | 圆孔形 | 复合扁孔形 |
|---------------------------|---------|----------|
| 孔的规格/mm | φ55 | φ40×71.5 |
| 周长 C/mm | 172.8 | 194.6 |
| 面积 A/mm ² | 2375.83 | 2377.15 |
| 当量直径 D/mm | 55.0 | 48.9 |
| 管道传热形状因子 B ^[7] | 79.4 | 89.4 |

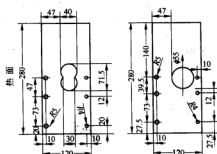


图1 两块铜冷却壁的断面尺寸

3 试验方案与研究方法

从表1可以看出,两种孔形的流通面积基本相当(相差1.32 mm²)。在同样工况下,测量并记录铜冷却壁不同部位的温度、水流温度以及水流量等数据,进而对两种孔形铜壁的冷却效果进行比较。利用公式 $Q = c_p m(t_{\text{出水}} - t_{\text{进水}})$ 计算冷却水带走的热量,该量与通道换热面积的比值即为冷却水自铜壁带走的热流密度。

试验系统采用课题组开发的冷却壁试验系统^[3-6]。试验工况为:炉气温度取900℃、950℃、1000℃、1050℃、1100℃,水流量取10 t/h、12.7 t/h、

15.2 t/h、16.8 t/h、18.5 t/h。图2是本次试验的测试界面,试验时每10 s记录一次数据。

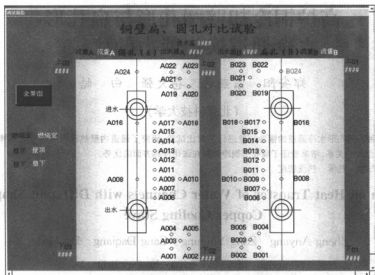


图2 孔形对比试验的测试界面

4 结果分析

4.1 冷却水自铜壁带走的热流密度对比

图3为水流速度1.2 m/s时通道内侧热流密度随炉气温度的变化关系。图中的数据点由试验中记录的大量数据计算得到。两种孔形在同一流速下的热流密度的差值随炉气温度的变化也在图3中标出。调整水流速度可以得到类似的结果。

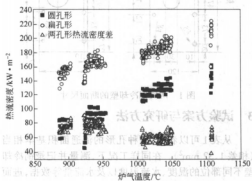


图3 热流密度随炉气温度的变化关系
(水流速度为1.2 m/s)

分析图3可以得到以下结论:

(1) 对于任何一种孔形,即使在同一炉气温度下,热流密度的值不是固定不变的,而是在一定范围内波

动,是动态变化着的。这说明,冷却壁在试验中除了受水流速度和炉气温度的影响外,还要受到其他因素的影响。例如,铜冷却壁进水的温度在测试过程中是在时刻变化的,不同的进水温度对换热量会产生影响;尽管炉气温度在试验过程可以稳定在某一值附近,但是壁体的温度和蓄热量随着时间的推移是在变化的,这也会影响到冷却水的热流量;煤气流的流场在试验过程中要受烧嘴燃烧的影响,而燃烧本身就是一个不稳定的过程,燃烧过程在一定范围内的波动会影响到铜冷却壁所处流场的边界条件,进而影响到试验结果。另外,热电偶、流量计测量的滞后性也会给结果造成波动。这些影响因素存在于热态试验过程,是难以避免的,而在高炉现场还要受到更多其他复杂因素的影响。因此,在对冷却壁进行热态试验或者进行现场监测时应该注意数据的大量采集,凭借一次的一个数值就得出结论是不严谨的。

(2) 两种孔形下的热流密度均随炉气温度升高而增大。

(3) 对于同一水流速度,在试验范围内的任何一个炉气温度下,扁孔形的热流密度明显高于圆孔形。这一结论验证了复合扁孔形冷却壁优越的冷却能力。

由以上分析知道,对于冷却壁的热态试验,测量或计算结果会在一定范围内波动,为了进行定量比较,并从中进一步探索试验规律,对图3中的数据进行分析,进而绘制出两种孔形热流密度的差值随炉气温度的变化关系,见图4。

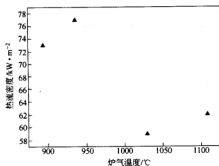


图4 两孔形热流密度之差随炉气温度的变化
(水流速度为 1.2 m/s)

图4表明,扁孔形与圆孔形冷却壁通道内壁的热流密度之差均为正值,说明扁孔形的冷却能力高于圆孔形。下面对两种孔形的热流密度之差的大小进行分析。为了方便描述,定义炉气温度小于1000℃的温度范围为低温区,炉气温度大于1000℃的温度范围为高温区。从图4可以看出:(1)对于某一确定的水流速度,两种孔形对应的通道内壁热流密度的差值在低温区高于高温区,即扁孔形冷却壁在低温区优势明显,此时二者热流密度的差值很大,而在高温区二者的差距变小。(2)在高温区和低温区,两种孔形的通道内壁的热流密度的差值均随温度的升高而增大,即炉气温度越高,扁孔形冷却壁的冷却能力越大于圆孔形。

4.2 冷却水自铜壁带走的热流密度与铜壁温度关系的对比

图5和图6是铜冷却壁中部13号测温点的温度随水冷通道热流密度的变化关系。13号测温点的位置见图1。图5和图6的共同特征是,热流密度与壁体温度同时增加或同时减小,即热流密度随壁体温度升高而增大,随壁体温度减小而降低。两图的区别在于:(1)对于圆孔形冷却壁,温度为70℃时,热流密度为160 kW/m²左右;对于扁孔形冷却壁,当壁体温度为46℃时,热流密度已经达到160 kW/m²,当壁体温度为60℃时,热流密度已经达到200℃以上。这说明,同样的壁体温度条件时,扁孔形铜冷却壁由冷却水带走的热流密度远远高出圆孔形铜冷却壁,显示了扁孔形冷却壁强大的冷却能力。(2)对于圆孔形冷却壁,在温度由40℃升高至70℃的过程中热流密度升高了130 kW/m²,升高速率为4.3(kW/m²)/℃;对于扁孔形冷却壁,当壁体温度升高16℃时,热流密度升高速率为2.8(kW/m²)/℃。这说明,圆孔形铜冷却壁热流密度的变化较剧烈,而扁孔形冷却壁热流密度的变化相比而言要缓和一些。

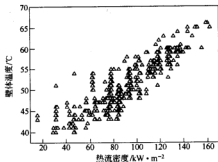


图5 圆孔形壁体温度与水冷通道的热流密度

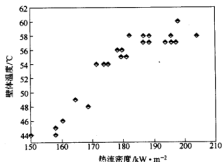


图6 扁孔形壁体温度与水冷通道的热流密度

5 结论

在相同工况下,对两块不同孔形的铜冷却壁进行了热态对比试验,在冷却水通道的热流密度和壁体温度两方面验证了复合扁孔铜冷却壁的优势,主要结论如下:

- (1) 两种孔形的热流密度均随炉气温度的升高而增大,对于同一水流速度,在试验范围内的任何一个炉气温度下,扁孔形的热流密度明显高于圆孔形。
- (2) 扁孔形冷却壁在低温区(<1000℃)优势明显,在高温区二者的差值变小;无论在高温区还是在低温区,炉气温度越高,扁孔形冷却壁的冷却能力越优于圆孔形。
- (3) 圆孔形铜冷却壁热流密度随壁体温度升高的速率较大,而扁孔形冷却壁热流密度随壁体温度的变化要缓和一些。

参考文献

- 1 Kobayashi Keiji, et al. Technology for prolonging campaign life of blast furnace. Kawasaki Steel Technical Report, 1995, (32):9~18
- 2 Yang Tianjun. High efficiency and long campaignship blast furnace for the 21st century. Scandinavian Journal of Metallurgy, 1999, 28 (2):70~76

- 3 Cang Daqiang, Zong Yanbing, Mao Yixin, et al. 3-D temperature distribution of a full size BF copper stove with oblate channel. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2003, 10(3): 13 ~ 15
- 4 宗燕兵, 郭发军, 余京鹏. 圆孔型铜冷却壁冷面及热面热态特性研究. 内蒙古科技大学学报, 2004, 23(3): 207 ~ 210
- 5 宗燕兵, 苍大强, 余京鹏. 高炉铜冷却壁热模拟实验及传热特性分析. 工业加热, 2005, 34(2): 28
- 6 Zong Yanbing, Cang Daqiang, She Jingpeng. Experimental study on the copper cooling stove with different water cooling channels. Metallurgy Research, 2005: 91
- 7 宗燕兵. 新型高炉铜冷却壁的开发研究: [博士学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2005

新(余)钢铁水预处理脱硫工艺优化与生产实践

李京军^{1,2} 刘志敏^{1,3} 杨世山¹ 汪春雷²

(1 北京大学 2 新余钢铁公司 3 宣化钢铁公司)

摘 要: 通过新余钢铁公司炼钢厂铁水预处理脱硫工艺优化和生产实践,摸索出适合生产要求的喷吹压力、喷吹速度、钙镁比等工艺参数。工艺优化结果满足现行生产工艺要求,可保证脱硫效果,提高脱硫剂的利用率,降低炼钢成本。

关键词: 铁水预处理 脱硫 工艺优化 生产实践

Process Optimization and Production Practice of Hot Metal Desulfurization in Xinyu Steel

Li Jingjun^{1,2} Liu Zhimin^{1,3} Yang Shishan¹ Wang Chunlei²

(1 University of Science and Technology Beijing

2 Xinyu Iron and Steel Co., Ltd. 3 Xuanhua Iron and Steel Co., Ltd.)

Abstract: The optimized parameters such as injection pressure, velocity and CaO/Mg ratio etc., were obtained from process optimization and production practice of hot metal desulfurization pretreatment. Through process optimization, the production requirements are met, desulfurization efficiency is guaranteed, the utilization of desulfurization reagent is improved, and steelmaking cost is decreased.

Keywords: hot metal pretreatment desulfurization process optimization production practice

1 引言

随着科学技术和工业生产的不断发展,用户对钢材质量的要求越来越高,特别是一些高质量的管线钢、耐酸钢等均对钢中硫含量要求很高。为了获得优质低硫钢水,铁水预脱硫已成为连接炼钢与高炉的桥梁。复合喷吹脱硫具有单耗低、处理周期短、温降小、铁损少、对环境污染小的特点而被众多厂家所采用。新钢公司炼钢厂于2003年建成了应用镁基复合喷吹的铁水脱硫预处理站,经过生产实践、特别是对工艺参数进行优化调整,使脱硫工艺更为完善,脱硫作业率与脱硫效率显著提高。

2 主要工艺装备

2.1 设备条件

炼钢厂现有两个脱硫站,每个站各有带液压倾翻

及称量功能铁水罐车1台、渣车1台、防溅罩及升降装置1套、扒渣机1台、粉剂输送系统1套等。

2.2 原材料要求

对于复合喷吹脱硫粉剂要求如表1所示。要求粉料无异物,吸潮小于0.3%。

表1 粉剂要求

| 石灰 | CaO>90% | SiO ₂ <3% | S<0.05% | 粒度<0.1mm, >90% | 活性度>350 mL |
|----|---------|--|---------|----------------|------------|
| 镁粉 | Mg>90% | 粒度:<1.6mm, 100%; >0.92mm, <8%; 0.45~0.92mm, >92% | | | |

2.3 脱硫工艺流程

炼钢厂预处理站脱硫工艺流程如下:



3 镁脱硫原理

镁是碱金属,其熔点与沸点都较低,在铁水温度下以气态存在;镁与硫的结合力很强。镁脱硫机理如下^[1]:



由于高温下镁和[S]有很强的亲和力,所以铁水中的溶解镁和气态的 Mg 都能与铁水中的[S]迅速反应生成(MgS),反应生成的(MgS)在铁水温度下是固态,进入渣中。

镁在铁水中的溶解度取决于铁水温度和镁的蒸汽压,即:

$$\lg[\text{Mg}]_{\text{sat}} = 7000/T + \lg p_{\text{Mg}} - 5.1^{[1]}$$

式中 T——绝对温度,K;

p_{Mg} ——该温度下镁的蒸汽压,atm(1atm=101325 Pa)。

镁的溶解度随压力的增大而增大,随铁水温度的上升而下降。

从动力学观点分析,镁的脱硫反应由以下几步组成:(1) 镁粒在铁水中熔化、汽化、生成镁蒸气上浮;(2) 镁蒸气中的镁蒸气溶于铁水;(3) 在金属-镁蒸气界面镁蒸气与铁水中的硫反应生成固态硫化镁;(4) 溶解于铁水的镁与硫反应生成固态硫化镁;(5) 固态硫化镁上浮进入渣中。研究结果表明^[1],步骤(3)只能除去铁水中较少部分的硫,步骤(4)是主要的脱硫反应,因为镁的蒸气和硫化镁在铁水的浮出过程进行得很快。

镁系以外的各种脱硫剂都不溶于铁水。镁则不同,它先溶于铁水,再和铁水中[S]反应,脱硫反应热力学和动力学条件较好。

镁脱硫剂具有以下优点^[1]:镁和硫的亲和力极高,脱硫反应主要是在铁水中的均相反应,对低温铁水来说,镁是最强的脱硫剂之一,因此镁脱硫剂可用于深脱硫处理;镁用量少,对铁水带有高炉渣不敏感,因为渣和脱硫反应无关;生成的渣量少,所以铁损少,而且脱硫渣没有环境问题;脱硫处理用的设备投资低。

4 初期存在问题分析

影响铁水喷粉脱硫效果的因素很多,尤其是像新钢铁厂这种新建的脱硫站,主要影响因素有:(1) 设备运行状态;(2) 铁水条件,如铁水温度、原始硫、每罐铁水重量等;(3) 喷吹参数,如喷吹量、喷吹速度、喷吹时间、载气流量等。初期操作主要存在以下问题。

(1) 脱硫作业率低,脱硫效率低。2004 年 4—9 月,脱硫效率均在 65% 以下,作业率在 30% 以下,具体情况如表 2 所示。

(2) 不能稳定喷吹,喷溅大。由于系统本身存在

的问题,以及喷吹罐压、助吹流量、喷粉速度等工艺参数的不稳定,导致喷吹过程不稳定、喷溅大、脱硫效果不佳。

表 2 初期(2004 年)脱硫效率与作业率

| 月 份 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|---------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 脱硫率/% | 46.0 | 52.3 | 48.0 | 49.0 | 50.0 | 65.0 |
| 脱硫作业率/% | 18.70 | 20.00 | 19.30 | 13.23 | 21.64 | 26.83 |

(3) 易堵枪,枪龄短。由于许多工艺参数不是很合理,在喷吹过程中常发生堵枪现象,枪龄也短,如表 3 所示。既影响了喷吹效果,又增加了脱硫成本。

表 3 初期(2004 年)脱硫用喷枪枪龄

| 月 份 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
|--------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| 枪龄/min | 100 | 180 | 220 | 350 | 400 | 410 |

5 工艺优化与生产实践效果

5.1 工艺优化

针对初期存在的问题,炼钢厂对工艺进行了优化。

5.1.1 工艺参数优化

对于调试过程中出现的喷吹不稳定、易堵枪等问题,根据系统特点及管路设计情况,首先对工艺参数进行优化,确保能稳定喷吹。优化情况如表 4 所示。石灰喷吹罐压稍微提高了,镁粉喷吹罐压稍微降低了,而大大增加了助吹流量和流化流量。

表 4 优化前后工艺参数对比

| 参 数 | 石灰喷吹 罐压/kPa | 镁粉喷吹 罐压/kPa | 助吹流量 /m ³ ·h ⁻¹ | 石灰流化 流量 /m ³ ·h ⁻¹ | 镁粉流化 流量 /m ³ ·h ⁻¹ |
|-----|----------------|----------------|--|--|--|
| 优化前 | 450~500 | 550~600 | 18~20 | 4~5 | 4~8 |
| 优化后 | 500~550 | 520~580 | 25~30 | 15~25 | 18~25 |

5.1.2 喷吹速度调整

脱硫剂的吹入速度的大小直接影响脱硫效果。在一定的载气流量下,减少脱硫剂的吹入速度即增加了脱硫剂和铁水的接触时间,从而提高脱硫率,如图 1 所示。但过小的吹入速度会使处理周期延长,生产能力下降,且喷吹不稳定,易堵枪;如喷吹速度过大,易造成脉冲现象,必须增加一定的罐压和助吹流量,而过多的气体会导致搅拌力过大,减小了粉剂的利用率,且铁水温降增大。经摸索,根据罐压、助吹流量与喷吹速度的关系,将石灰粉喷吹速度由 45 kg/min 调整为 38~40 kg/min,镁粉喷吹速度由 10~12 kg/min 调整为 8~10 kg/min 后,既能保证喷吹过程的稳定,脱硫剂的利用率也得以提高。

5.1.3 喷枪插入深度调整

喷枪插入深度直接影响粉剂在罐内的上浮距离,

影响到粉剂在铁水内部的停留时间,也影响熔池的活跃程度。不同枪深对脱硫的影响如图2所示。从图中可看出,喷枪插入深一些对提高脱硫率是有利的。但是另一方面,喷枪插入液面太深,则使喷溅增大,操作困难,喷枪寿命下降,反而总体效果不好。根据设备状况,既要保证喷吹的稳定性,又要提高脱硫效率,将喷枪插入深度由最初2500 mm调整为2900 mm后,脱硫效率显著提高。

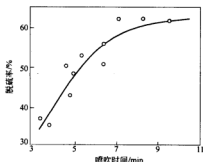


图1 脱硫率与喷吹时间的关系

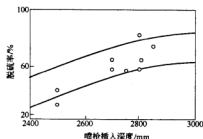


图2 脱硫率与喷枪插入深度的关系

5.2 实践效果

5.2.1 脱硫率及脱硫作业率显著提高

经过工艺优化与参数调整,脱硫过程喷吹稳定,解决了喷吹过程中喷枪与管路堵塞问题,脱硫率由优化前的50%左右提高到70%以上,脱硫作业率由20%提高到33%以上。

5.2.2 粉剂消耗降低

通过工艺优化,在保证脱硫效果的同时,喷溅明显减少,脱硫剂单耗明显降低,这样既保证了脱硫效果又节约了脱硫剂用量。工艺优化后的脱硫剂消耗如表5所示。由表中看出,工艺优化后石灰粉单耗降低了0.55 kg/t,镁粉单耗降低了0.14 kg/t。

表5 优化前后脱硫剂消耗对比

| 指 标 | 石灰粉单耗/kg·t ⁻¹ | 镁粉单耗/kg·t ⁻¹ |
|-------|--------------------------|-------------------------|
| 工艺优化前 | 2.87 | 0.63 |
| 工艺优化后 | 2.32 | 0.49 |

5.2.3 喷溅减少,枪龄延长

经过工艺优化与喷吹参数调整,使得喷吹过程更趋于稳定,减少了喷溅,基本杜绝了堵枪现象,喷枪枪龄从优化前的350~400 min/支提高到优化后的≥600 min/支,大幅度延长了。通过优化工艺参数,喷枪使用寿命延长了200 min/支以上。

6 结论

(1) 新钢公司炼钢厂采用镁基复合喷吹进行铁水脱硫,经过工艺优化及喷吹参数调整,使操作更为稳定,能适合生产需要。

(2) 通过工艺优化,喷吹速度有所降低。控制镁粉为8~10 kg/min,石灰粉为38~40 kg/min后,石灰粉单耗降低了0.55 kg/t,镁粉单耗降低了0.14 kg/t,但脱硫率提高到70%以上,脱硫作业率提高到33%以上。

(3) 喷枪插入深度调整至距罐底200~300 mm是可行的。喷枪插入深度由2500 mm调整为2900 mm后既提高了脱硫率,又减少了喷溅。

(4) 通过对喷吹罐压、载气流量等工艺参数的优化,确保了喷吹过程稳定,喷溅减少,杜绝了堵枪现象,喷枪枪龄提高到600 min/支以上。

参考文献

- 1 杨天钧,高征帆,刘述临,杨世山.铁水炉外脱硫的新进展.钢铁,1999,34(1):65~69

南钢转炉炼钢过程温度优化研究

卢新春^{1,2} 常健^{1,2} 刘青¹

(1 北京科技大学 2 南昌钢铁有限责任公司)

摘要:通过对南钢 65 t 转炉厂生产过程中钢水温度控制现状的调查和分析,提出减少各工序钢水温降的措施,优化温度制度,取得了降低转炉出钢温度 10~30℃、钢包使用个数减少 1~2 个、稳定中间包浇铸温度的效果。

关键词:炼钢 连铸 工序温降 钢包 运行控制

Research on Temperature Optimization in LD Steelmaking Process of Nanchang Steel Plants

Lu Xinchun^{1,2} Chang Jian^{1,2} Liu Qing¹

(1 University of Science and Technology Beijing 2 Nanchang Steel Plants)

Abstracts: This paper described the survey and analysis of temperature control for liquid steel in 65 t BOF steelmaking process in Nanchang Steel Plants. Some measures for decreasing temperature drop in different working procedures were put forward, and temperature control was optimized. Moreover, profitable effects were obtained, such as tapping temperature reduced 10~30℃, the number of ladle for use decreased 1~2, casting temperature in tundish stabilized and so on.

Keywords: steelmaking continuous casting temperature loss among working procedures ladle operation control

1 引言

南昌钢铁有限责任公司转炉炼钢厂是 2003 年进行转炉异地改造的新厂。近年来,南钢转炉炼钢厂重视科技进步,在炼钢—精炼—连铸等流程工序当中进行了多项技术的研发与应用。65 t 转炉炼钢厂的运行优化是个非常突出的问题,而温度控制是生产过程中需要重点控制的工艺参数之一。钢水温度对保证连铸生产过程顺行、降低原材料和能源消耗、提高铸坯质量均有很大的影响。当钢水过热度控制合适时,将促使铸坯的等轴晶区增长,铸坯组织结构致密,这样有利于减少铸坯中心偏析和疏松,改善了铸坯质量和提高铸机的产量。钢水浇铸温度较高,会加剧连铸坯柱状晶的发展,导致严重的中心偏析问题,铸坯坯壳减薄将会增加拉漏的危险,而且会增加转炉的热负荷,钢水二次氧化加剧,恶化钢水质量;相反,如果钢水温度过低造成连铸过程中断的危险,中断工序之间的物流,不利于生产组织优化。

2 南钢转炉流程钢水温度控制现状及存在的问题

2.1 南钢转炉厂生产流程

工艺装备状况为:

转炉座数:2 座 65 t 顶底复吹转炉,装入量为 75 t;

精炼方式:2 套在线吹氩喂线装置,1 座 65 t LF 精炼炉;

连铸机:2 台 4 机 4 流方坯连铸机, R9, R17 m;

铸坯断面:150 mm×150 mm。

钢水处理工艺路线为:

1) 路线 1: LD—吹氩/喂线—CCM

2) 路线 2: LD—LF—CCM

在出钢过程中全程吹氩。

生产工艺流程为:

原料(废钢、铁水等)→2×65 t LD→钢包→(1×65 t LF)→中间包→2 号、3 号 4 机 4 流连铸机→150 mm×150 mm 方坯→出厂。

2.2 钢水温度控制状况

2005 年 2~5 月,普碳钢 Q215(Q235)和 HRB335 钢(HRB400 钢)的钢水过程温度控制情况见表 1 和表 2。

表 1 各工序钢水温度控制范围(℃)

| 钢种 | 出钢温度 | 到站温度 | 出站温度 | 平台温度 | 中间包温度 |
|--------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Q215 (Q235) | 1645~1738 | 1600~1664 | 1580~1632 | 1574~1628 | 1525~1571 |
| | 1690 | 1635 | 1605 | 1599 | 1550 |
| HRB335 (HRB400) | 1678~1758 | 1605~1653 | 1579~1630 | 1574~1610 | 1513~1562 |
| | 1710 | 1633 | 1598 | 1591 | 1545 |

表2 各工序钢水温降范围(℃)

| 钢种 | 出钢温降 | 氩站温降 | 氩站到平台温降 | 钢包到中间包温降 |
|--------------------|--------|-------|---------|----------|
| Q235 (Q235) | 29~100 | 14~57 | 2~16 | 32~58 |
| | 59 | 30 | 6 | 50 |
| HRB335 (HRB400) | 29~118 | 14~62 | 2~19 | 30~67 |
| | 67 | 38 | 8 | 55 |

2.3 钢水温度控制存在的问题

由于受各种生产条件变化的影响,在钢水温度的控制方面存在的问题主要有:

(1) 由于钢包状况差异较大,使得各工序温降波动大,不利于钢包中钢水温度的预测;

(2) 生产节奏控制不均衡,导致工序间耗时波动大,影响温度控制效果;

(3) 中间包钢水过热度波动较大,方坯 Q235(Q235) 钢在 3~45℃ 之间波动,平均为 26℃,方坯 HRB335 钢(HRB400 钢)在 9~58℃ 之间波动,平均为 41℃。

3 钢水过程温降分析

生产过程钢水的过程温降主要为出钢过程温降,盛钢水的钢包运行过程中温降,钢水进入中间包的温降等。要减少钢水的过程温降,就是要减少钢水的过程热损失。分析钢水的过程热损失主要表现为以下 3 个部分:(1)钢包及中间包耐火材料的吸热;(2)钢水对外界的热辐射及对流传热;(3)钢包及中间包表面的对流辐射热损失。

钢水在钢包内热损失比例大约是^[2,3]:包衬蓄热 40%~50%;包壁的散热 20%;钢水表面辐射占 20%~30%。从钢包运行控制^[4]、加强钢包烘烤、减少包壁散热、减少钢水表面热辐射、优化钢包砌筑等几个方面,制订减少钢水过程温降的措施。

4 温度控制的优化措施

4.1 钢包分类管理

钢包是炼钢厂生产过程中钢水载体,其运行状况直接影响连铸生产顺行与否。钢包状况良好,不仅有利于

降低转炉出钢温度,对稳定连铸中间包温度,降低浇铸过热度也意义重大。为能准确控制好浇铸钢水温度,必须掌握钢包的状况,稳定钢包的运行制度,才能较为准确地预测工序过程温降,确定合适的出钢温度。根据钢包的空包时间和烘烤情况,把钢包划分为四类:

- (1) A 类钢包:浇完钢至出钢时间在 60 min 之内,在线烘烤;
- (2) B 类钢包:浇完钢至出钢时间在 60~90 min 之间,在线烘烤;
- (3) C 类钢包:浇完钢至出钢时间在 90~240 min 之间,加热 1~2 h;
浇完钢至出钢时间在 240~360 min 之间,加热 2~4 h;
浇完钢至出钢时间在 360~480 min 之间,加热 4~6 h;
- (4) D 类钢包:烤完备用,包内流线的钢包及其他小修包加热 8 h。

要求每个班的运行 A 类钢包的运行率大于 70%, B 类钢包的运行率不大于 20%, C 类钢包的运行率不大于 10%, D 类钢包的运行率不大于 5%。

4.2 加快钢包周转,控制钢包运行数量

为了尽可能缩短钢包循环使用过程中的空包等待时间,根据生产节奏控制好投入钢包数量,保证钢包保持较短的周转时间,提高红包率。经计算南钢转炉炼钢厂每个炼钢生产班组平均冶炼 27~29 炉钢水,实测钢包转运过程时间分别为 79 min(1 号转炉)和 80 min(2 号转炉),按照 1 座转炉每班生产 13.5 炉钢水考虑,由文献^[1]可知 2 座转炉分别需要 2.5 个钢包和 3 个钢包,即共需 6 个钢包,钢包周转个数为 5~6 个,可以比实际钢包使用个数少 1~2 个,表明优化钢包周转,减少钢包个数是完全可能的。按照对钢包转运过程“柔性时间”的分析见表 3。1 号转炉生产 Q235 钢与 2 号转炉生产 20MnSi 钢的钢包转运过程时间的参考值分别为 55.7 min 和 56.6 min,同样,按照 1 座转炉每班生产 13.5 炉钢水考虑,查文献^[1]可知,2 座转炉分别需要 2.5 个钢包,即用 6 个钢包在线运转即可满足生产要求。

表3 钢包转运过程中的柔性时间

| 序号 | 过程时间数据项名称 | 1号转炉(Q235) | | | | 2号转炉(20MnSi) | | | |
|----|------------------|------------|------|-----|------|--------------|------|-----|------|
| | | 平均值 | 最大值 | 最小值 | 样本容量 | 平均值 | 最大值 | 最小值 | 样本容量 |
| 1 | 钢水精炼车等待吊运时间/s | 56 | 133 | 10 | 500 | 58 | 130 | 11 | 500 |
| 2 | 钢包到台至回转台启动时间/s | 358 | 982 | 26 | 500 | 456 | 988 | 25 | 500 |
| 3 | 回转台到位至钢包开浇时间/s | 58 | 148 | 22 | 500 | 63 | 152 | 23 | 500 |
| 4 | 钢包浇毕至天车下钩时间/s | 143 | 612 | 26 | 500 | 121 | 609 | 28 | 500 |
| 5 | 修包毕至天车下钩时间/s | 221 | 583 | 29 | 500 | 230 | 584 | 29 | 500 |
| 6 | 钢包放到钢包车至开始烘烤时间/s | 63 | 142 | 26 | 500 | 62 | 140 | 26 | 500 |
| 7 | 钢包等待出钢时间/s | 151 | 388 | 22 | 500 | 168 | 386 | 22 | 500 |
| 8 | 柔性时间总计/min | 17.5 | 49.8 | 2.7 | | 19.3 | 49.8 | 2.7 | |

钢包运转的过程时间分析见表4。从表4中可优化时间比例是指钢包运转过程的柔性时间与转运时间的比值,钢包在满包运行阶段中,可优化时间占转运时间的四分之三左右,钢包在空包运行阶段中,可优化时间占转运时间的三分之一左右,表明钢包运转过程的优化存在一定的空间。根据现场统计降温数据,满包运行阶段钢水过程平均降温速率若取 $3.2^{\circ}\text{C}/\text{min}$,则意味着每包钢水至少有 32°C 降温损失于钢包运转的柔性时间之中。空包运转柔性时间长,将会增大空包的降温。事实上,转炉吹炼的钢水终点温度要承担满包运行阶段的钢水过程降温并补偿空包接受钢水时产生的温升。若钢包管理不好,钢包烘烤效率不佳,势必会造成转炉出钢温度偏高、后吹率高等现象。同时高温出钢又只会缩短钢包寿命,增加生产成本,更重要的是不利于高效连铸生产。因此,钢包运转的优化是以高拉速为核心高效连铸生产的必然要求。可从2个方面来优化钢包的运转,其一从工序运行关系方面,减少柔性时间,缩小可优化时间比例,加速钢包的转运;其二从工序制造过程方面,在满足制造工艺的约束条件下,优化工序的功能,缩短工序作业时间,提高工序的运行水平^[5]。将上述结果应用于实际生产,钢包使用个数优化为6个,同系统运行控制相结合,出钢温度已由 1700°C 降低至 1670°C 。

表4 钢包运转的过程时间分析

| 转炉号 | 满包运行阶段/min | | | 空包运行阶段/min | | |
|-----|------------|------|---------|------------|------|---------|
| | 转运时间 | 柔性时间 | 可优化时间比例 | 转运时间 | 柔性时间 | 可优化时间比例 |
| 1 | 35 | 8.4 | 24% | 32.3 | 10.5 | 32.5% |
| 2 | 38.6 | 9.6 | 24.8% | 36.3 | 14.6 | 40.2% |

所以要求对空包等待时间以及过程等待时间要进行严格的控制,能有效地减小出钢过程降温,钢包周转个数按表5数据投入使用较为合理。

表5 钢包周转数量

| 转炉生产座数 | LD-LF-CCM | LD-A-CCM |
|--------|-----------|----------|
| 1 | 4 | 3 |
| 2 | 6~7 | 5~6 |

4.3 加强钢包烘烤

4.3.1 全修钢包的干燥和烘烤

永久层浇筑完成并拆除胎模后,放置在室内干燥24 h,进入离线立式烘烤器烘烤到 $100\sim 200^{\circ}\text{C}$ 烘烤8 h,升温到 600°C 烘烤8 h,然后自然冷却至环境温度砌筑工作层耐火砖。

钢包工作层完成砌筑后,进入离线立式烘烤器进行小火烘烤到 200°C 烘烤8 h,中火升温到 600°C 烘烤8 h,大火直接升温到 1000°C 烘烤12 h,安装好滑板砖、

水口砖后送在线烘烤后投入使用。为了去除水分和提高内衬深度温度,必须保证烘烤时间和保温时间。

4.3.2 强化钢包在线烘烤

由于生产过程中受多种因素的影响,例如:转炉补炉、换出钢口或临时性的小项目检修,连铸故障等导致钢包不能连续使用,因钢包周转速不均匀,有些钢包在周转过程中有长时间过长、出现包衬发黑现象,针对这种情况,充分利用在线烘烤器,保证钢包的亮红状态。规定钢包更换水口完毕,尽快坐上钢包车,马上开至烘烤位进行烘烤。

4.4 钢包加砌轻质纤维板

在钢包永久层和包壳之间采用轻质纤维板保温,减少包壁散热,可以有效减少钢水在钢包中的温降。

表6 砌轻质纤维板前后钢包对比

| 钢包 | 没有砌轻质纤维板 | | | 加砌轻质纤维板 | | |
|---------------------------------|----------|-----|-----|---------|-----|-----|
| | 2号 | 5号 | 8号 | 6号 | 5号 | 10号 |
| 60~65次时包壳温度/ $^{\circ}\text{C}$ | 298 | 308 | 314 | 256 | 243 | 252 |
| 统计炉数/炉 | 80 | 88 | 94 | 88 | 90 | 77 |
| 浇铸中后期温差/ $^{\circ}\text{C}$ | 7.5 | 8.8 | 9 | 5.2 | 4.3 | 7 |
| 中后期平均温差/ $^{\circ}\text{C}$ | 8.37 | | | 5.72 | | |

对比效果从钢包外壳测定温度也可以看出,加了轻质纤维板保温的钢包(6号、5号、10号)其外壳温度要比没有砌轻质纤维板的钢包低 $50\sim 70^{\circ}\text{C}$,浇铸中后期平均温差约减少 3°C ,加砌轻质纤维板能显著提高钢包的保温性能。

4.5 保证钢包吹氩的效果

出完钢后,由于钢包内衬吸热和钢液面散热,钢水温度在钢包内的分布是不均匀的。温度最高的区域在钢包中心部位,从这个高温区域开始,向上、向下以及向包壁方向形成很大的温度梯度,这种温差可达 $40\sim 100^{\circ}\text{C}$,如果不消除这种温差,则会在浇铸过程中造成中间包温度波动大,对连铸坯质量造成影响。在吹气搅拌过程中,钢水温度会下降,这主要不是因为气体吹入而带走热量,而是钢包内高、低温区域混匀后引起的温降。因此,南钢对吹氩搅拌的时间和效果加以规定,不允许钢水面裸露严重,杜绝加大量度钢进行调温的现象,提高出站温度合格率。

4.6 钢包回转台上钢包加盖

由于设备原因,钢包回转台上的钢包加盖装置不能正常使用,存在以下问题:

(1) 钢包钢水温度不均匀,使中间包前、中、后期温度波动大;

(2) 返回钢包包壁温度低,不利于红包出钢。

钢包加盖将钢包上口封闭起来,使上口辐射降至最

低,进行数据统计表明:供连铸钢水钢包加盖,使钢包到中间包的钢水温降降低,钢包加盖可使包衬吸热的蓄热损失减少25%,相当于钢水温降减少7℃,尤其对中间包前、中、后期的温度稳定效果显著,提高返回钢包包壁温度约30℃,对保证钢包清洁及红包出钢意义重大。

4.7 加强中间包烘烤和钢水液面保温

浇铸过程中,包衬蓄热的吸热量占整个中间包内的钢水热损失的50%,因此必须严格按中间包烘烤制度进行烘烤,烘烤时间不得少于90 min。中间包液面加足量覆盖剂,保持“黑面”,有效地阻止钢水表面的热辐射,降低钢水温降速度。

5 优化温度制度

温度控制的优化后,从转炉出钢到连铸全过程温降数据进行了统计,连铸每炉钢水的中间包温度相对稳定并可适当降低,减少浇钢过程中调整拉速的次数,有效提高铸坯质量,修订有关温度制度,见表7。

表7 各工序钢水温度控制范围(℃)

| 钢种 | 出钢温度 | 到站温度 | 出站温度 | 平台温度 | 中间包目标温度 |
|--------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Q195 | 1650~1680 | 1590~1620 | 1580~1610 | 1570~1590 | 1525~1540 |
| Q215 | 1645~1690 | 1600~1630 | 1580~1620 | 1570~1590 | 1525~1540 |
| HRE335 (HRE400) | 1670~1710 | 1605~1653 | 1570~1600 | 1560~1580 | 1520~1540 |

6 结论

(1) 炼钢过程钢水温度的优化控制是比较复杂的过程,做到温度—时间的协调,才能稳定控制好钢水浇注温度。

(2) 优化钢包运行制度,缩短空包运行时间,加快钢包周转速率,控制钢包运行数量,减少钢包使用个数1~2个,能提高预测钢水温降的准确率,对生产控制非常有利。

(3) 从加强管理、优化操作、耐火材料改进等方面入手,优化了过程温度控制,平均出钢温度可降低10~30℃。

参考文献

- 1 刘青. 现代长材型转炉炼钢厂的模式优化研究:[博士学位论文]. 北京:北京科技大学, 2002: 122~126
- 2 Omotani M A, Heaslip L J, Mclean A. Ladle temperature control during continuous casting. I&SM, 1983, (10): 29~35
- 3 Russell R O, Hallum G W, Chen E S. Thermomechanical studies of obround ladles during preheating and use. I&SM, 1993, (6): 37~43
- 4 刘青, 赵平, 吴晓东, 等. 钢包的运行控制. 北京科技大学学报, 2005, 27(2): 235~239
- 5 刘青, 田乃媛, 殷瑞钰. 炼钢厂的运行控制. 钢铁, 2003, 38(9): 14~18

邢钢 ML08Al 炼钢工艺研究

薛正学^{1,2} 钟保军² 马富平² 薛庆国¹

(1 北京科技大学 2 邢台钢铁有限责任公司技术中心)

摘 要:通过对邢钢 ML08Al 生产工艺跟踪取样分析,初步判断可能造成现有缺陷的原因,并提出下一步应采取的工艺措施。

关键词: ML08Al 缺陷

The Analysis of Billet Metallurgical Defects of ML08Al Grade in Xinggang

Xue Zhengxue^{1,2} Zhong Baojun² Ma Fuping² Xue Qingguo¹

(1 University of Science and Technology Beijing

2 Technology Service and Development Center of Xingtai Iron and Steel Co., Ltd.)

Abstract: In this paper, the metallurgical defects on billets of ML08Al grade produced by Xingtai Iron and Steel Co., Ltd. have been analyzed by checked the billet samples. Measures for improving the quality of billet were put forward.

Keywords: ML08Al defect

1 引言

邢钢生产冷镦钢时铸坯出现微裂纹、纵裂及表面针孔夹渣等质量缺陷。初步认为这些缺陷是造成冷镦钢冷镦开裂的主要原因。为解决邢钢生产冷镦钢的质量问题,对 ML08Al 的 5 个炉次进行了现场跟踪、样品分析,并根据分析检验结果找出影响钢水和铸坯质量的主要环节,并提出下一步工作应采取的措施。

2 生产流程

根据冷镦钢的性能要求和用户需求,冷镦钢化学成分要求如表 1 所示。

表 1 冷镦钢化学成分(%)

| 成分 | C | Si | Mn | P | S | Al _i |
|----|-----------|-------|-----------|--------|--------|-----------------|
| 国标 | 0.05~0.10 | ≤0.10 | 0.30~0.60 | ≤0.035 | ≤0.035 | ≥0.02 |

邢钢 ML08Al 冷镦钢生产工艺流程为:

48 t 顶底复吹转炉冶炼→48 t LF 炉精炼→连铸→铸坯热送高速线材轧制成形。

邢钢 ML08Al 生产工艺过程为:

转炉工序:采用恒压变枪位操作,底吹控制采用 PLC 自动控制模式,单渣法操作,全渣料造渣;终点控制要求 $C \leq 0.06\%$, $P \leq 0.015\%$, $S \leq 0.020\%$, $T \geq$

1650℃;终渣要求碱度 $R = 3.0 \sim 4.0$, $MgO = 6\% \sim 10\%$, $TFe \leq 16\%$ 。

出钢脱氧合金化:加入铝块、锰铁,进行脱氧及合金化,并加入顶渣造渣剂。

精炼工序:采用白渣操作,根据定氧和炉渣情况适当加入电石粉、铝粒,撒到炉渣表面。电弧加热,达到出站温度后,进行定氧和喂线操作,喂线前氧含量要求小于 0.0008%,喂铝钙线后,钢水离站钙含量在 0.002%~0.003%为宜。喂线后,钢包进行吹吹。

连铸工序:在 3 号或 4 号连铸机进行浇铸。钢包、中间包全过程保护浇铸,钢包长水口吹氩密封;中间包塞棒吹氩流量为 40~80 m³/h(标态);浸入式水口浸入深度为 90~140 mm。拉速为 1.2~2.31 m/min。

跟踪检验方案为:转炉终点分别取钢、渣样,测氧活度;LF 精炼开始、終了分别取钢、渣、气体样;喂线前后取钢、渣、气体样。连铸工序,每炉做横向低倍及表面试样酸洗后检查表面质量。

3 生产结果

3.1 冶炼情况

冶炼时间、节奏控制较好,但在精炼环节各炉次差别较大,应保证一定的精炼时间。温度控制较好,中间包温度控制为 $1610 \pm 10^\circ\text{C}$ 。成品化学成分和精炼渣均控制较为理想,见表 2 和表 3。

表2 成品化学成分(%)

| C | Si | Mn | P | S | Al | Ca |
|-------|-------|------|--------|--------|-------|--------|
| 0.066 | 0.034 | 0.42 | 0.0104 | 0.0092 | 0.045 | 0.0024 |

表3 冶炼、精炼炉渣成分(%)

| 工 序 | CaO | SiO ₂ | MgO | Al ₂ O ₃ |
|-------|-------|------------------|------|--------------------------------|
| 转炉终点 | 45.72 | 13.83 | 9.08 | 0.86 |
| 精 炼 渣 | 61.07 | 6.90 | 5.66 | 24.06 |

3.2 铸坯低倍检验结果

图1为铸坯低倍检验组织照片。铸坯的质量缺陷主要包括鼓肚、微裂纹、纵裂及表面针孔、夹渣等缺陷。

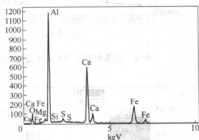
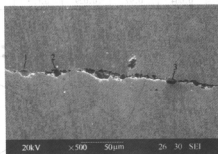


图2 铸坯B类夹杂物(250 μm)

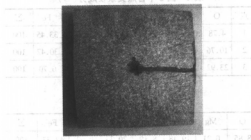
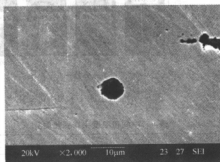


图1 铸坯低倍组织

3.3 铸坯夹杂物电镜检验结果

铸坯中B类夹杂物如图2所示,表4为各点成分。

铸坯中D类夹杂物如图3所示,其成分见表5。

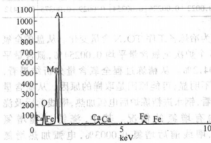
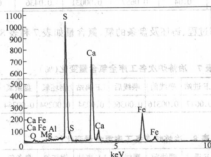


图3 铸坯D类夹杂物

表4 图2中各点夹杂物成分(%)

| 点 | O | Mg | Al | S | Ca | Si | Fe | Σ |
|---|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|----------|
| 1 | 4.78 | 0.35 | 0.42 | 27.28 | 33.73 | | 33.45 | 100 |
| 2 | 10.76 | 0.87 | 27.75 | 1.24 | 28.70 | 0.26 | 30.42 | 100 |
| 3 | 23.92 | 19.02 | 48.12 | | 2.24 | | 6.70 | 100 |

表5 图3中夹杂物成分

| O | Mg | Al | S | Ca | Mn | Fe | Σ |
|------|------|-------|------|-------|------|-------|----------|
| 8.85 | 0.21 | 19.48 | 8.19 | 20.33 | 0.62 | 42.33 | 100 |

表6 冶炼炉次各工序成分变化(%)

| 工 序 | 转炉冶炼终点 | | | 精炼终点 | | | | 成 品 | | |
|-----|--------|--------|---------|-----------------|-----------------|--------------------|----------------------------------|-----------------|-----------------|----------------------------------|
| | C | O | O | Al ₀ | Al ₁ | Ca/Al ₀ | Al ₀ /Al ₁ | Al ₀ | Al ₁ | Al ₀ /Al ₁ |
| 平 均 | 0.04 | 0.0657 | 0.00031 | 0.0436 | 0.045 | 0.064 | 0.97 | 0.029 | 0.033 | 0.88 |

精炼过程、铸坯及盘条的氧、氮含量如表7和表8所示。

表7 冶炼炉次各工序全氧含量变化(%)

| 炉号 | LF进站 | 喂线前 | 喂线后 | LF出站 | 钢坯氧 | 盘条氧 |
|----|--------|---------|---------|--------|---------|---------|
| 平均 | 0.0047 | 0.00316 | 0.00366 | 0.0034 | 0.00294 | 0.00254 |

表8 冶炼炉次各工序氮含量变化(%)

| 炉号 | LF进站 | 喂线前 | 喂线后 | LF出站 | 钢坯氮 | 盘条氮 |
|----|--------|---------|---------|--------|---------|---------|
| 平均 | 0.0022 | 0.00226 | 0.00254 | 0.0029 | 0.00375 | 0.00412 |

图4为冶炼各工序 TO、N 含量变化。从盘条全氧含量看,5个炉次全氧含量平均 0.00254%,氮含量平均为 0.00412%。从精炼过程全氧含量分析结果看,变化趋势不明显,可能原因是取样的原因。从氮含量变化趋势看,钢水进精炼炉后电弧加热,喂线前后及浇铸过程均有增氮的情况。其中,浇铸过程增氮 0.0008%,喂线前后增氮 0.0003%,电弧加热增氮 0.00006%。由此可见,加强浇铸保护是很重要的。

图5为冶炼各工序 TO、Al₀/Al₁ 变化。由图可见,LF进站 TO 含量最多,Al₀/Al₁ 也低。造白渣后,TO 含量降低,Al₀/Al₁ 值也高。由此可见,Al₀/Al₁ 值提高,有利于降低 TO 含量。从精炼工艺上看,增加造白渣时间,促进夹杂物上浮,有利于降低 TO 含量。

4.2 连铸坯检查结果分析

连铸工序采用了塞棒吹氧、液面自动控制、电磁搅拌等技术。人工加保护渣,型号为 ST-SP512SV-0,其中 Al₂O₃ 含量达到 11%;二次冷却采用专用水表。整个炉次拉速基本稳定于 1.98 m/min,结晶器进出水温差为 4.6℃。中间包温度平均变化趋势见表9。

4 生产工艺分析

4.1 冶炼情况分析

表6为5个炉次平均成品化学成分。由表可见,成品成分达到内控指标,控制较好。精炼终点 Al₀/Al₁ 平均为 0.97,成品 Al₀/Al₁ 为 0.88,说明在浇铸过程中酸溶铝含量减少,应加强浇铸过程中钢水的保护。精炼终点氧含量平均为 0.00031%,脱氧较好。Ca/Al₀ 平均为 0.064,稍低一些。从上述指标看,冶炼过程成分控制还是较好的。炉渣成分控制也在内控指标内。

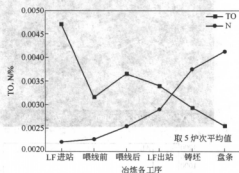


图4 冶炼各工序 TO、N 含量变化图

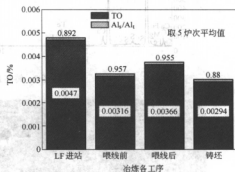
图5 冶炼各工序 TO、Al₀/Al₁ 变化

表9 中间包温度平均变化趋势(℃)

| 5 min | 10 min | 15 min | 20 min | 25 min |
|-------|--------|--------|--------|--------|
| 1553 | 1554 | 1555.8 | 1555.2 | 1558 |

整个连铸工序操作较为稳定,但从5个炉次铸坯的检验结果看,铸坯出现鼓肚、微裂纹、纵裂及表面针孔夹渣等质量缺陷,如图1所示。铸坯夹杂物主要是B类和D类夹杂。B类夹杂10个样中2.5级、1.5级各一个,其余为1级以下。D类夹杂是1.5级。

5 ML08Al 生产工艺探讨

从以上分析可以看出,冶炼工艺过程控制比较理想,钢中全氧含量为0.00254%,钢质的洁净度达到了较高的水平。

铸坯产生皮下气泡的原因为:

(1) 脱氧不完全,自由氧过高或钢中氮含量较高。

(2) 外来气体。保护渣潮湿、塞棒吹氩、未完全排除钢液形成气泡。

从试验结果来看,钢中自由氧(溶解氧)含量仅为百万分之一数量,不太可能形成钢中气泡,而在浇注过程中采用塞棒吹氩,氩气进入钢液后未能及时排除形成铸坯小气泡(针孔)的可能性较大。

铸坯产生鼓肚、凹陷、微裂纹、纵裂及表面针孔夹渣等缺陷的原因为:

(1) 保护渣中 Al_2O_3 含量达到11%,而钢中 Al 含量大于0.02%,由于二次氧化造成少量 Al 烧损,氧化产物被保护渣吸附,使保护渣变性,造成结晶器熔化不均匀,拉速较快,未熔化的保护渣粘在铸坯表面,使铸坯表面在凝固时不是均匀凝固,先凝固的地方存在向

内的压应力,而未凝固的部分存在拉应力,拉、压应力联合作用,超过钢坯的强度极限产生微裂纹,这些微裂纹在热轧时开裂,产生裂纹。

(2) 保护渣熔化不均匀同样导致铸坯在结晶器内部传热的不均匀性,以及结晶器冷却太强,进一步加剧了铸坯缺陷的发展。

6 结论

根据上述的分析,下一步建议做如下工艺改进:

(1) 进一步延长精炼炉白渣保持时间,促进夹杂物上浮,降低 $T[O]$ 含量。

(2) 考虑塞棒吹氩可能造成铸坯产生内部气泡,建议做塞棒不吹氩的对比试验,如有可能采用两流吹氩两流不吹氩,取铸坯样,观察表面气泡和裂纹的情况,并做金相分析来考察对比试验对铸坯质量的影响。

(3) 合理调整结晶器冷却强度,将进出水温差控制在 $8^{\circ}C$ 。

(4) 继续加强保护浇注,避免吸氮及二次氧化。

(5) 根据 ML08Al 特有的特性优化保护渣理化指标。

参考文献

- 1 陈家祥. 钢铁冶金学(炼钢部分). 北京: 冶金工业出版社, 1995
- 2 蒋国昌. 纯净钢及二次精炼. 上海: 上海科学技术出版社, 1996
- 3 蔡开科, 程士富. 连续铸钢原理与工艺. 北京: 冶金工业出版社, 1994

集束氧枪射流特性的数值模拟

张 贵¹ 朱 荣¹ 韩丽辉¹ 朱长富¹ 刘长春² 谈知良² 田劲松²

(1 北京科技大学 2 武钢集团鄂州钢铁公司)

摘 要:利用 CFX 软件对集束射流氧枪和普通氧枪的射流特征进行模拟。通过对比其射流特点,证明了集束射流氧枪在提高射流长度等方面的优点,并在电炉炼钢的实际使用效果中得到了验证。

关键词: 炼钢 集束氧枪 氧气射流 数值模拟

Numerical Simulation on Oxygen Stream Characteristic of Coherent Jet Oxygen Lance

Zhang Gui¹ Zhu Rong¹ Han Lihui¹ Zhu Changfu¹
Liu Changchun² Tan Zhiliang² Tian Jinsong²

(1 University of Science and Technology Beijing 2 Ezhou Steel of Wuhan Iron and Steel Group)

Abstract: Make use of the software CFX to simulate the characteristic of coherent jet oxygen lance and common oxygen lance. The merits like longer jet of coherent jet oxygen lance are proved by comparing the characteristic of the two lances, and validated by the practice of using effect of EAF steelmaking.

Keywords: steelmaking coherent oxygen lance oxygen jet numerical simulation

1 引言

普通氧枪的超声速射流在实际使用中受气流的影响衰减较快,影响其使用效果。近年国内外相继开发了集束射流技术^[1]。集束射流的产生是通过氧枪中心的超声速气流及带燃料(或不带燃料)的高速保护气流,减少外部对中心氧气射流的干扰,起着封套的作用,从而达到减缓射流的速度衰减。与普通的超声速氧气射流相比,集束射流具有喷射距离长、冲击力强、氧气利用率高和氧枪寿命长等优点。

如何在实践中更好地应用集束射流的以上优点,通常研究人员主要是通过冷态热态试验及现场工作经验确定氧枪的结构及工艺参数。但由于影响集束射流特性的因素较多,造成参数的确定存在误差,影响了集束射流氧枪的使用效果。

近年来,计算机辅助工程(CAE)技术以其高效率、低成本的优势,在钢铁工业中得到了广泛的应用。计算机技术与各专业理论分析方法的结合使钢铁工业从过去以经验和知识为依据,以“试错”为基本方法的工艺技术阶段向以模型化、最优化和柔性化为特点的工程科学阶段过渡^[2]。本文采用大型商业 CFX 软件,对普通超声速和集束射流氧枪的射流情况进行模拟,并与实验取得的数据进行比较,最终将集束氧枪在 70 t

Consteel 电炉上进行验证。

2 模型建立

2.1 模型假设及控制方程

在建立超声速及集束射流模型时本文采用了以下几点假设:

(1) 从收缩管到扩张管所有的连接处都很光滑,管内摩擦可忽略。

(2) 管内流动的气体是理想状态下的氧气,但是气体流动中的黏性不能忽略。

(3) 本研究采用的是主氧采用超声速射流,保护气采用高速氧气。

在可压缩气体模型中,控制方程^[3]为:

$$\text{连续性方程: } \frac{\partial \rho}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u}) = 0;$$

$$\text{动量方程: } \frac{\partial \rho \mathbf{u}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} \otimes \mathbf{u}) = \nabla \cdot (-p \delta + \mu (\nabla \mathbf{u} + (\nabla \mathbf{u})^T)) + S_M;$$

$$\text{能量方程: } \frac{\partial \rho H_{\text{tot}}}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho \mathbf{u} H_{\text{tot}}) = \nabla \cdot (\lambda \nabla T) + S_E \text{ 等为基础,采用理想气体模型;}$$

$$\text{马赫数: } Ma = \frac{u}{a}.$$

式中 H ——静态焓值, J/kg ;
 t ——时间, s ;
 λ ——导热系数, $\text{W}/(\text{m}\cdot\text{K})$;
 ρ ——流体密度, kg/m^3 ;
 δ ——厚度, m ;
 μ ——黏度, $\text{Pa}\cdot\text{s}$;
 T ——温度, K 。

2.2 模型条件确定

边界条件为:

- (1) 入口的压力值为 0.804 MPa , 环境压力取炉膛压力 0.104 MPa ;
- (2) 根据冷态试验的结果取环境温度为 296 K ;
- (3) 计算空间(包括出口)采用开放式, 氧枪壁面采用无滑移边界条件;
- (4) 计算空间内, 取与空气密度相近的氧气为填充气体;
- (5) 计算误差为 10^{-4} 。

3 模型求解及分析

根据正交试验设计方法, 模型针对 70 t 电炉使用的超声速及集束氧枪在不同压力及流量下进行了研究。共模拟了当喷吹压力 0.7 MPa 、 0.8 MPa 及 0.9 MPa 条件下, 喷吹流量为 $1200\text{ m}^3/\text{h}$ 、 $1800\text{ m}^3/\text{h}$ 、 $2400\text{ m}^3/\text{h}$ (标态)下的出口射流速度衰减情况。

3.1 流场的基本特征

图1是利用CFX软件对不同氧枪进行模拟得到的速度场图。从图中可以看出, 集束氧枪能够保持更长的高速气流。

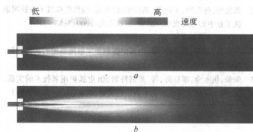


图1 普通氧枪(a)和集束氧枪(b)的速度场

根据模拟结果做出图2和图3。其中, 图2是没有加保护气的普通超声速氧枪射流衰减情况, 图3是与普通氧枪在相同条件下, 加保护气后的集束超声速氧枪射流衰减情况。由两图可以看出, 当喷吹压力为 0.8 MPa 、喷吹流量为 $1200\text{ m}^3/\text{h}$ (标态)时, 集束氧枪射流在 30 m/s 以上的有效射流长度比普通超声速射流的长度约长 260 mm , 明显地优于普通氧枪。

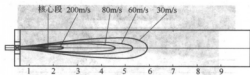


图2 普通氧枪速度场

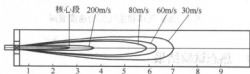


图3 集束氧枪速度场

取计算空间/出口直径为单位长度。

3.2 流场特征比较

为验证以上结果, 采用毕托管进行了冷态试验测定, 试验主要集中在射流速度轴向及径向的衰减状况。在普通超声速射流和集束射流两种情况下, 比较集束射流在衰减程度与普通射流的差别。

图4是利用全比例模型氧枪试验得到的流场分布图^[4]。集束射流在不同界面下的速度均高于普通超声速射流。

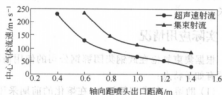


图4 射流轴向中心流场分布

3.3 结果分析

观察模拟得到氧气流的速度场图(见图5), 可以初步认为: 环氧气流首先与外界接触, 代替主氧与外界进行能量交换, 产生速度衰减, 同时与外界气体 a 进行动量交换, 带动靠近环氧层部分的气体 a 向前运动, 形成有动能的气体 b。主氧气流接触到的气流不再是无动能的气体 a, 而是具有一部分动能的气体 b, 这样主氧与气体 b 再进行动量交换, 其动能大部分保留下来。

环氧气流不但减缓了主氧气流与外界接触的时间, 更使得主氧气流的动能得到最大程度的保留, 因此, 主氧的超声速气流可以维持得更长、更久。

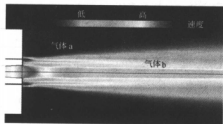


图5 保护气体和主气流的速度衰减

4 热态试验结果

为初步验证数值模拟的结果,通过观察比较带燃料喷吹的集束射流氧枪与普通超声速射流氧枪的火焰特征。

实验采用数码相机拍摄传统超声速射流氧枪和集束射流氧枪火焰长度和聚合状态。采用高温热像仪测量温度。

通过热态试验,我们可以看到,高温保护气体隔绝了主气流与外界环境气体的接触,使主气流在类似于真空的环境里向前喷吹,无法卷吸入环境空气,从而使集束射流氧枪的射流长度和聚合度比传统超声速射流氧枪都得到了很大的改善,火焰温度也有所提高。在试验室最佳工况下,火焰射流长度可达2.0 m,火焰温度约为2600℃。比常规氧枪烧嘴的火焰长度明显延长。

5 实际应用情况

根据集束氧枪在武钢集团鄂钢公司的使用情况,主要有如下特点:

(1) 助熔。考虑留钢操作,在熔化的前期采用小流量,中期采用大流量,系统始终保持最大、最有效的加热面积,同时避免不恰当吹氧形成的炉料“搭桥”垮断电极。

(2) 脱磷。由于集束氧流的强烈搅拌作用,在氧

化早期极大地改善了脱磷反应的动力学条件,在原始条件大致相同时,脱磷效果大大提高。

(3) 二次燃烧。二次燃烧的技术实质是通过富氧操作充分地利用未完全燃烧产生的CO气体进行二次燃烧的化学能量,从而加速熔化度钢,提高炉内温度。

(4) 钢水脱碳及升温。根据炉子容量和内部尺寸分开布置的多个吹氧模块,在氧化期,相当于在炉内多个反应区域进行供氧脱碳,射流的角度偏心,推动了钢水的循环流动,加上集束式供氧能更好地搅拌熔池,这保证了温度的均匀性以及促进了渣/金属的物质传递。

在传统冶炼条件下,初炼钢水含碳范围在0.30%~1.20%左右时,脱碳效率平均达0.04%~0.05%/min,而在集束射流条件下,平均脱碳速度可达0.06%/min,在温度渣况合适时最大可达0.10%~0.15%/min。

6 结论

采用数值模拟的方法对集束射流氧枪的射流特性进行研究,通过热态试验结果进行验证,得出集束射流氧枪的射流长度在同等条件下明显比普通超声速氧枪长。

根据计算结果设计出不同吨位及要求的最佳氧枪设计参数,在鄂钢70 t Consteel电炉和其他多家电炉使用也验证了其使用效果^[5]。

进一步的研究将针对集束氧枪对熔池的冲击及搅拌作用进行模拟研究,为现场的工业设计提供依据。

参考文献

- Andreas Metzner, Gerhard Bönenmann, Johannes Greinacher, et al. Oxygen technology for highly efficient electric arc steelmaking. MPT International. 2000, (4): 84~92
- 张曼翔, 孙雪坤, 王国栋, 刘相华, 张曼宏. 数值模拟技术在我国的钢铁工业中的应用现状与展望. 钢铁研究, 2000, 3: 53~58
- CFX 软件帮助文件
- 李桂海, 朱荣, 仇永全, 等. 电弧炉炼钢集束射流氧枪的射流特征. 特钢钢, 2002, 23(1): 11~13
- 朱荣, 仇永全, 李桂海, 等. 莱钢特钢 50t 电弧炉用氧技术的实践. 见: 第十一届全国炼钢学术会议论文集, 北京, 2000(内部资料)

集束油氧枪实验研究

张红兵 朱 荣 王振宙

(北京科技大学)

摘 要: 主要介绍了集束射流氧枪技术,根据实验室条件设计出集束油氧枪,对其进行了热态实验,得到集束油氧枪助熔和脱碳时的最佳工况。

关键词: 电弧炉 集束射流 氧枪

Experimental Research of Coherent Oil-Oxygen Lance

Zhang Hongbing Zhu Rong Wang Zhenzhou

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: This article introduces the current technology of Coherent Oxygen Lance. The coherent oil-oxygen lance is designed based on situation of lab, and then carried through hot experiment. The best work complexion of fluxing and decarbonization to the lance was gained.

Keywords: EAF coherent jet oxygen lance

1 引言

电弧炉冶炼电耗的高低、冶炼时间的长短,在很大程度上取决于熔化期的时间,也取决于废钢熔化的快慢。由于熔化过程中的热工特点,炉内存在着三个冷区。尤其在采用超高功率(高功率)电弧炉后,冷区的影响更为突出。另外,为了解决电弧炉与连铸的匹配问题,必须提高电弧炉的输入功率,缩短冶炼时间。为此,国外已普遍采用助熔技术,可降低电耗 $30 \sim 70 \text{ kW} \cdot \text{h/t}$, 缩短冶炼时间 $5 \sim 20 \text{ min}$, 降低成本 $5 \sim 20 \text{ 元/t}$ 。可见,强化电弧炉冶炼、缩短冶炼时间、降低电耗的最经济有效的方法是氧—燃助熔技术,而氧—燃助熔烧嘴中比较常用的是集束射流氧枪。

2 集束射流氧枪技术简介

集束射流氧枪是应用气体力学的原理来设计的。其要点是^[1]:喷嘴中心的主氧气流能在较长的距离上保持集束状态指向熔池。高的动能和喷射速度是不足以使射流在较长的距离上保持集束状态的,为了达到保持射流集束状态的目的,必须用另一种介质来引导氧气,即外加燃气流,使燃气流对主氧气流起着封套的作用,这样主氧气流就能在足够长的距离上聚合在一起。

集束喷射技术的关键是设计了专用喷嘴^[2],输送 $3 \sim 7 \text{ m}$ 的像激光一样的氧气射流以超声速射入熔池,特殊之处在于炉墙上的喷嘴装置使射流集束,即保持它

的直径和速度不变,输送精确的氧量到熔池钢液。与传统手动操作相比,集束喷射减少了空穴和喷溅的形成。

集束喷射氧枪和普通超声速氧枪在喷射时的区别^[3]:

(1) 集束喷射在直径为喷嘴70倍的喷射距离上保持了它原来的速度、直径和氧气集中度,比传统超声速氧枪射流长得多;

(2) 集束喷射比传统超声速射流周围气体减少10%;

(3) 喷嘴喷出的集束喷射射流在任何距离的喷射压力都很高。

以上这些特点被用来向熔池喷射气体。为了以一定的压力冲击熔池,集束射流比普通氧枪以更远的距离离开液面,因此可以减轻与保持喷嘴与熔液的近距离而进行的氧枪操作。

集束射流氧枪的喷射距离是传统超声速氧枪的2倍,如图1所示。

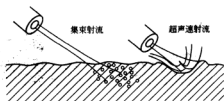


图1 传统超声速氧枪与集束氧枪喷射距离比较

集束喷射对熔池穿透深度比普通射流高出 80%，而飞溅却大大减少。熔池内渣液、混合时间与底部活跃程度有关。一旦集束射流碰到熔池液面，集束射流的集中动量在熔池中以泡沫渣的形式散失，穿透较深，而且渣液混合较好。

3 热态实验

3.1 实验装置及方案

主要实验仪器：集束油氧枪及附属设备、油罐、氧气罐、油氧及空气阀组、空气压缩机、热电偶等。油作为集束射流氧枪的引导介质，试验中采用 0 号柴油。实验装置如图 2 所示。

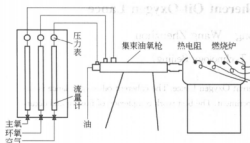


图2 热态实验装置示意图

实验方案：比较传统超声速射流氧枪与集束氧枪

射流的火焰特征；改变实验工况，寻求使集束氧枪射流达到最佳状态的工况条件。

3.2 实验结果及分析

图3所示为传统超声速氧枪的火焰特征。实验的工况条件是：油流量为 30 L/h，主氧气流量为 40 m³/h，雾化空气流量为 20 m³/h，无二次氧气。从图中可以看到，燃烧火焰较为发散，而且长度较短，约为 0.5 m。试验测得的火焰温度约为 2200℃。由于在喷射过程中不断卷吸入周围空气而膨胀，并且动能下降，这样就使得射流火焰显得特别发散而且长度较短。

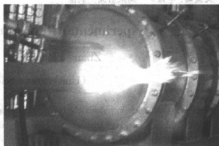
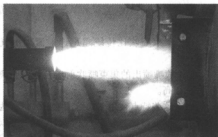


图3 传统超声速射流氧枪火焰

图4为集束射流油氧枪在不同工况下的火焰特征照片，表1为其工况参数。



a



b



c

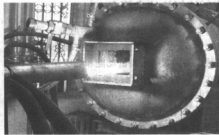


图4 集束射流油氧枪不同工况下的火焰

表1 对应图4的工况参数

| 图例 | $Q_1/\text{L}\cdot\text{h}^{-1}$ | $Q_2(\text{标志})/\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ | $Q_3(\text{标志})/\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ | $Q_4(\text{标志})/\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ |
|----|----------------------------------|---|---|---|
| a | 30 | 30 | 15 | 20 |
| b | 30 | 40 | 15 | 30 |
| c | 30 | 55 | 15 | 30 |
| d | 30 | 80 | 15 | 40 |

注: Q_1 —柴油的流量; Q_2 —主氧气流量; Q_3 —环氧气流量; Q_4 —雾化空气流量。

从图4和表1中可以看到, a 工况下, 由于氧气流量较小, 柴油量过剩, 柴油进行了不完全燃烧(此时的油氧比约为1:1.6), 火焰长度也较短(约0.8 m), 实验测得的火焰温度约为2200℃。b 工况下, 氧枪的射流聚合度和长度有了很大的提高, 这是由于雾化空气流量增大使得雾化质量更好。氧气流量的增大很好地形成封套作用, 使中心气流受周围空气影响相对较小, 从而达到较好的聚合度。该工况下的射流长度约为1.0 m, 火焰温度约为2400℃。c 工况下, 此时是经过许多次实验后得到的最佳工况下的集束油氧枪助熔时的火焰特征。此时的油氧比约为1:2.5, 柴油得到充分燃烧, 火焰颜色白亮, 长度达到1.3 m, 火焰温度约为2550℃。d 工况下, 此时是经过许多次实验后得到的最佳工况下的集束射流油氧枪脱碳时的火焰特征。此时射流具有很高的聚合度, 长度达到1.8 m, 火焰温度约为2600℃。

通过热态实验可以看到, 因为引导介质隔绝了主氧气流与外界环境气体的接触, 使主氧气流在类似于真空的环境里向前喷吹, 无法卷入环境空气, 所以使

集束射流氧枪的射流长度和聚合度比传统超声速射流氧枪都得到了很大的改善。在不同的氧油配比下, 所产生的火焰的长度、温度都有所不同, 随着主氧气流的增大, 集束射流油氧枪的射流长度得到了很大的改善, 火焰温度也有所提高, 这样就可以充分发挥不同工况下集束油氧枪的助熔和脱碳作用, 缩短废钢的熔化时间和冶炼周期, 提高生产效率。

4 结论

(1) 集束射流的衰减远小于传统超声速射流, 聚合度更高, 冲击强度也更大;

(2) 以油为燃烧介质时, 最佳集束氧枪助熔时的工况: $Q_1 = 30 \text{ L/h}$, $Q_2 = 55 \text{ m}^3/\text{h}$ (标志), $Q_3 = 15 \text{ m}^3/\text{h}$ (标志), $Q_4 = 30 \text{ m}^3/\text{h}$ (标志), 油氧比为1:2.5;

(3) 以油为燃烧介质时, 集束氧枪最大长度及聚合度时工况: $Q_1 = 30 \text{ L/h}$, $Q_2 = 80 \text{ m}^3/\text{h}$ (标志), $Q_3 = 15 \text{ m}^3/\text{h}$ (标志), $Q_4 = 40 \text{ m}^3/\text{h}$ (标志), 此时射流长度达到1.8 m。

炉壁集束油氧枪能够有效地加快速度钢熔化, 提高脱碳速度, 缩短冶炼时间, 在电炉炼钢生产中有着巨大的潜力。

参考文献

- Andreas Metzner, Gerhard Bunemann, Johannes Greinacher, et al. Oxygen technology for highly efficient electric arc steelmaking. MPPT International, 2000, (4): 85
- 李桂海, 朱荣, 仇水全, 等. 电弧炉炼钢集束射流氧枪的射流特性. 特殊钢, 2005, 23(1): 11~13
- 李小明, 朱荣, 焦兵, 等. 集束氧枪实验研究及其工业应用. 工业加热, 2005, 34(3): 45~47

100 t 钢包底吹氩试验研究

朱经涛 谢翠红 王剑斌 李京社

(北京科技大学)

摘 要: 针对新钢 100 t 钢包精炼炉进行了水力模拟试验,得到钢包炉底吹氩合理的双孔吹氩位置,同时找到吹氩流量临界值,为生产提供了依据。

关键词: 钢包 吹氩 水模

Experimental Study on Argon Blowing of the 100t Ladle Furnace

Zhu Jingtao Xie Cuihong Wang Jianbin Li Jingshe

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: Water modeling experiments were carried out for the 100t ladle furnace process at Xinyu Steel. The rational single-twin bottom-blowing argon place and the critical flow rate of argon blowing was obtained. The results provide reference for the determination of the flow rate and the method of argon blowing in the actual process at Xinyu Steel.

Keywords: ladle furnace argon blowing water modeling

1 引言

吹氩搅拌可以均匀钢液化学成分和温度,同时对去除钢中非金属夹杂物和有害气体具有很好的效果;另外,可以增大钢液冶金反应界面,加速传质速率,提高精炼效果。

进行钢包底吹氩精炼时,钢包底部吹氩位置、透气砖个数以及吹氩流量的选取直接影响精炼效果。由于钢包在高温下操作,进行直接的试验观测难度较大,因此许多研究者运用冷态水模型对其进行研究,为实际工艺提供指导。对于单透气砖位置问题,许多研究者达成基本一致的意见,并被实践所检验。但是对双透气砖的安装位置问题还存在分歧。本研究针对新钢 100 t 钢包底吹氩,应用水模型进行了冷态模拟实验,对于双透气砖的位置做了全面的模拟,找到最佳的吹氩位置,并进一步确定了合适的吹氩流量。

2 试验原理^[1]

根据相似原理,模型和原型除满足几何相似外,还要满足动力相似。对于钢包吹氩精炼体系,引起体系内流动的动力主要是气泡浮力而不是黏性力,因此保证模型与原型的修正弗鲁德数相等,就能基本上保证它们的动力相似。由式(1):

$$Fr' = \frac{1.621 \rho_g Q^2}{\rho_l d^4 g H} \quad (1)$$

式中 ρ_g, ρ_l ——分别为气体和溶液的密度;

Q ——气体体积流量;

d ——喷嘴直径;

H ——熔池深度。

模型与原型的几何比例为 1:3.5。由 $(Fr')_m = (Fr')_p$ 可得:

$$Q_m = 0.01893 Q_p \quad (2)$$

式中 Q_m ——模型气体流量;

Q_p ——原型气体流量。

转子流量计的校正:

$$Q = Q_A \sqrt{\frac{\rho_A}{\rho}} \quad (3)$$

式中 Q ——实际气体流量;

Q_A ——流量计的指示值;

ρ ——标定流量计的气体密度;

ρ_A ——使用气体密度。

流量计所用标定气体为空气,实验中使用气体为氩气,得:

$$Q = 0.95178 Q_A$$

综上可得:

$$Q_A = 0.019889 Q_p \quad (4)$$

原型与模型的主要物理参数如表 1 所示。

表1 原型与模型的主要物理参数

| 参 数 | 原 型 | 模 型 |
|--|-----------|-----------------|
| 底面直径/mm | 2570 | 735 |
| 熔池直径/mm | 2772 | 792 |
| 熔池高度/mm | 2753 | 787 |
| 锥度/(°) | 2.06 | 2.07 |
| 透气砖顶面直径/mm | 123 | 35 |
| 吹气流量/ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ | 8~10(吹氧5) | 0.16~0.2(吹氧0.1) |
| 液体密度/ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ | 7000 | 100 |

3 试验方法与装置

将饱和 KCl 溶液通过加至喷吹中心附近(单喷吹)或两个喷吹流股汇流处(双喷吹)的水面上,将一支短电极插入近水面的“活跃区”,一支长电极插入底部“滞流区”。

试验时,注入 200 mL 饱和 KCl 溶液,同时使电导率仪和电脑采集数据系统开始工作,直至两侧点的电导率一致为止,从起始至电导率仪一致所需时间即为混匀时间。试验装置如图1所示。

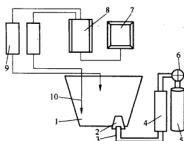


图1 水模型试验装置图

- 1—钢包;2—透气砖;3—通气管;4—转子流量计;
5—氧气瓶;6—减压阀;7—电脑;8—监测系统;
9—电导率仪;10—电导电极

4 试验方案

主要分为选孔试验和优化试验。

4.1 选孔试验

单孔选孔试验:分别在距离钢包底中心不同距离的位置进行吹氧试验。在本试验中,取了分别距离钢包中心 0 、 $1/3R$ 、 $1/2R$ 、 $0.634R$ (原孔)、 $3/4R$ (R 为钢包底半径)5个位置进行了试验。在两个流量(分别为 $0.16 \text{ m}^3/\text{h}$ 、 $0.2 \text{ m}^3/\text{h}$)下,得到各自的混匀时间。

双孔(同一圆周)选孔试验:分别在距离钢包底中心不同距离的圆周上进行不同角度的双孔选孔试验,在试验中,进行了在同一圆周(距离中心 $1/3R$ 、 $1/2R$ 、

$0.634R$ 、 $3/4R$)上 45° 、 90° 、 135° 、 180° 四个角度双孔吹氧试验。在两个流量下($0.16 \text{ m}^3/\text{h}$ 、 $0.2 \text{ m}^3/\text{h}$)下,得到各自的混匀时间。

4.2 优化试验

通过选孔试验,得到在两个流量($0.16 \text{ m}^3/\text{h}$ 、 $0.2 \text{ m}^3/\text{h}$)混匀时间较短者进行优化试验。在优化试验阶段,进行混匀时间与流量的关系测定,找到吹氩临界流量。图2为钢包底吹氩位置图。

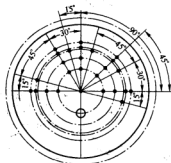


图2 钢包底吹氩孔随角度变化位置图

5 试验结果与讨论

5.1 单孔选孔试验

由图3可以看出,在流量为 $0.16 \text{ m}^3/\text{h}$ 时,随着透气砖距中心距离的加大,混匀时间变短,到距中心 $1/2R$ 时混匀时间最短,然后随着透气砖靠近包壁,混匀时间变长。而当流量增大至 $0.2 \text{ m}^3/\text{h}$ 时,混匀时间在透气砖处于 $1/3R$ 处时最短,然后逐渐变长,但是随着透气砖靠近包壁,在透气砖处于 $3/4R$ 处时,由于靠近包壁一侧循环流将近消失,使得另一侧的侧向回流强度增大,从而混匀时间较透气砖在 $0.634R$ 处短。

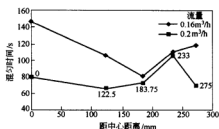


图3 混匀时间随距中心距离的变化

5.2 双孔选孔试验

由图4和图5可以看出,对于在两个流量下的双

孔吹氩而言,在双孔所成角度为 45° 时,混匀时间由距中心远的圆周到低的圆周依次变长;而在 90° 时位于距中心 $0.634R$ 圆周上的双孔在两个流量下有了很大的变化,而对于距中心 $1/3R$ 、 $1/2R$ 圆周上的双孔变化比

较平稳;当双孔处于 135° 时,位于距中心 $1/3R$ 与 $3/4R$ 圆周上的双孔显示了一定的优势,而在 180° 时,这种情况依然存在。

由此我们看出,选择合适的吹氩位置是十分重要的。

6 结论

(1) 对于单孔吹氩而言,透气砖位置应该向中心移动,最好在 $1/3R \sim 1/2R$ 之间。

(2) 对于双孔吹氩而言,双孔位置的选择是十分重要的,为了避免对包壁的冲刷,距中心 $1/3R$ 圆周上的双孔(135°)是比较不错的选择。

(3) 混匀时间随流量的增大而减小,但是存在一临界值,实际生产中要注意流量的选取,低于临界值生产有利于钢液质量的提高。

参考文献

- 1 朱苗勇, 萧泽强. 钢的精炼过程数学物理模拟. 北京: 冶金工业出版社, 1998: 123~184
- 2 陈义胜, 贺友多, 黄宗泽. LF 钢包精炼过程钢液流动场的模拟研究. 包头钢铁学院学报, 2003, 22(1): 16~20
- 3 王立涛, 薛正良, 等. 钢包吹氩与夹杂物去除. 钢铁研究学报, 2005, 17(3): 34~38
- 4 周刚, 戴朝瑞, 王建军, 等. LF 钢包精炼炉实验研究. 炼钢, 1996, (2): 36

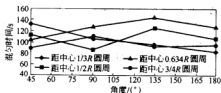


图4 混匀时间随角度的变化
(流量为 $0.16 \text{ m}^3/\text{h}$)

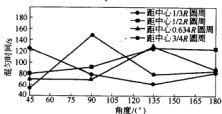


图5 混匀时间随角度的变化
(流量为 $0.2 \text{ m}^3/\text{h}$)

天津钢管公司 150 t 钢包底吹氩水模型试验

温德松 张 露 王振祥

(天津钢管公司)

孙开明 李京社 谢翠红 王剑斌

(北京科技大学)

摘 要: 针对天津钢管公司 150 t 钢包精炼炉进行了水模拟试验,得到合适的吹氩透气砖位置为距离包底中心 1/3 半径处,当透气砖顶面面积增大时,搅拌环境变得缓和,气泡变小,并找到吹氩临界流量为 $0.44 \text{ m}^3/\text{h}$,为生产提供了依据。

关键词: 钢包 吹氩 水模

Water Modeling Experiments of 150 t Ladle Furnace in Tianjin Steelpipe

Wen Desong Zhang Lu Wang Zhenxiang

(Tianjin Steelpipe)

Sun Kaiming Li Jingshe Xie Cuihong Wang Jianbin

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: Water modeling experiments were carried out for the 150t ladle furnace process at Tianjin Steelpipe. The rational bottom-blowing argon place located at the 1/3 radius of ladle-bottom;enlarged top area of air brick, the stirring circumstance is assuasive and bubbles is smaller and critical gas flow is $0.44 \text{ m}^3/\text{h}$. The results provide reference for the determination of the flow rate and the method of argon blowing in the actual process at Tianjin Steelpipe.

Keywords: ladle furnace argon blowing water modeling

1 引言

自钢包底吹氩发展五十多年来,在实践中得到了很好的应用,它既可以单独使用也可以与其他精炼工艺结合,完成钢液的混匀、净化,促进夹杂物的上浮等工作,对于提高钢液质量做出了很大的贡献。由于现场的高温条件,很难获得直观可靠的数据,所以对钢包底吹氩的研究主要进行冷态水模拟试验,以及数学模拟试验。但是在冷态研究中,研究者大多针对钢包底吹氩位置进行研究,并且由于实际钢包原型的不同,得到的结论不尽相同,而对于透气砖顶面面积的大小对精炼效果的影响研究很少。

本文以天津钢管公司 150 t 钢包为原型,针对其存在问题进行钢包底吹氩工艺优化,重点讨论了不同的透气砖面积对于钢包混匀情况,对于钢包裸露液面面积的影响。

2 试验原理^[1]

对于钢包吹氩精炼体系来说,引起体系内流动的动力主要是气泡浮力而不是湍流的黏性力,因此保证模型与原型的修正弗鲁德数相等,就能基本上保证它们的动力相似。根据这一原则,可以确定模型中吹氩量的范围。由式(1):

$$Fr' = \frac{1.621 \rho_g Q^2}{\rho_l d^4 g H} \quad (1)$$

根据由 $(Fr')_m = (Fr')_p$ 可得:

$$Q_m = \left[\frac{\rho_{g,p}}{\rho_{g,m}} \frac{\rho_{l,m}}{\rho_{l,p}} \left(\frac{d_m}{d_p} \right)^4 \left(\frac{H_m}{H_p} \right) \right]^{\frac{1}{2}} Q_p \quad (2)$$

式中 ρ_g, ρ_l ——分别为气体和溶液的密度;

H ——熔池深度;

d ——喷嘴直径;

Q_m ——模型气体体积流量;

Q_p ——原型气体体积流量。

用式(2)可以确定模型中的吹气量。

在本试验中,模型与原型的比例为1:4,在试验中以氧气模拟氩气,经过转子流量计校正后,得到:

$$Q_m = 0.014355 Q_p \quad (3)$$

表1和表2分别给出了原型与模型的主要物理参数以及气体流量的相应关系。

表1 原型与模型的主要物理参数

| 参 数 | 原 型 | 模 型 |
|--|---------------|------------------------|
| 底面直径/mm | 2938 | 735 |
| 熔池直径/mm | 3173 | 792 |
| 熔池高度/mm | 3148 | 787 |
| 倾角/(°) | 2.06 | 2.07 |
| 透气砖顶面直径/mm | 64 | 16 |
| 吹氩流量/ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ | 30~36(软吹9~12) | 0.44~0.52(软吹0.13~0.17) |
| 液体密度/ $\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$ | 7000 | 1000 |

表2 原型与模型气体流量对照表

| | | | | |
|--------------------------------------|-------|-------|------|------|
| 原型/ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ | 11.15 | 30.65 | 33.5 | 36.2 |
| 模型/ $\text{m}^3 \cdot \text{h}^{-1}$ | 0.16 | 0.44 | 0.48 | 0.52 |

3 试验方法与装置

将饱和KCl溶液加至钢包中心液面处,将一支短电极插入近水面的“活跃区”,一支长电极插入底部“滞流区”。

试验时,调节供气量至某一值,然后吹气3 min,待流场稳定后,注入200 mL饱和KCl溶液,同时使电导率仪和电脑采集数据系统开始工作,直至两测点的电导率一致为止,从起始至电导率仪一致所需时间即为混匀时间。试验装置如图1所示。

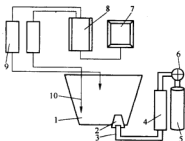


图1 水模型试验装置图

- 1—钢包;2—透气砖;3—通气管;4—转子流量计;
5—氧气瓶;6—减压阀;7—电脑;8—溢流口;
9—电导率仪;10—电导电极

4 试验方案及结果分析

4.1 原孔试验分析

首先对原孔进行了模拟试验,实际钢包有两个透气砖,原孔分别位于距钢包底中心0.555R和0.658R,且两孔成120°。在实验中,分别测量了单、双孔在不同流量下的混匀时间。

图2示出了原型单双孔混匀时间随流量的变化情况。从图中可以看出,对于双孔吹氩而言,在正常情况下,其混匀时间与其中单孔相差不大,而靠近中心的单孔较靠近包壁的单孔混匀情况好,而在软吹时,均出现了混不均的情况,从曲线图3可以清楚地看出来。另外,从图中也可以看出,当流量大于0.44 m^3/h 时,混匀时间基本不变,可以看出原型的流量偏大。

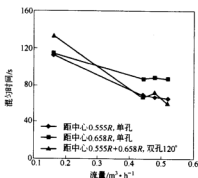


图2 原型单双孔混匀时间随流量的变化

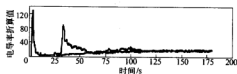


图3 单孔混匀情况曲线图
(距中心0.658R,单孔透气砖顶面直径16 mm,加料中心流量0.16 m^3/h (折合实际11 m^3/h))

4.2 优化试验

在试验中发现,对于原型的不足之处就是其透气砖顶面面积过小,从而导致在相对较大的流量下,气泡较大,这对于夹杂物的去除十分不利,因此根据实际情况进行了优化。

4.2.1 单孔位置优化

在原型试验中发现,当吹氩位置靠近中心时,混匀情况较靠近包壁的状况好,因此将优化位置向中心移

动,设计在距钢包中心 $1/3R$ 处。当软吹时,其混匀情况见图 4。与图 3 相比,可以看出其优势所在,整体混匀情况较好,并且达到混匀所需时间短。

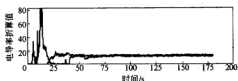


图 4 单孔混匀情况

(距中心 $1/3R$, 单孔透气砖顶面直径 16 mm,
活跃区流量 $0.16 \text{ m}^3/\text{h}$ (折合实际 $11 \text{ m}^3/\text{h}$))

4.2.2 透气砖顶面面积优化

为了增加气泡数量,气泡变小,对于单孔我们设计了两种顶面面积较大的透气砖,分别选取了透气砖顶面直径为 35 mm、54 mm,进行了试验。

由图 5 可以看出,随着透气砖顶面面积的增大,混匀时间稍有延长,但是变化不大,所以增加透气砖顶面直径有利于夹杂物的上浮,在钢包承载能力可以的情况下,增加透气砖顶面面积不失为一种较好的办法。

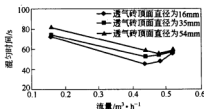


图 5 不同透气砖流量比较

4.2.3 流量的优化

从以上的分析中可以看出,原型的流量过大,所以有必要在流量上得到优化。在优化中,我们对位于距中心 $1/3R$ 单孔,透气砖顶面直径为 35 mm、54 mm 的两种进行了流量的优化。结果如图 6 所示。

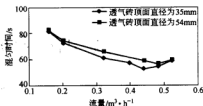


图 6 不同透气砖混匀时间随流量的变化

对于单孔吹氩,在供气量与混匀时间关系曲线上均有一拐点($0.44 \text{ m}^3/\text{h}$)。在拐点前,一般随供气量增加混匀时间明显减小。在拐点后,供气量再增加混匀时间减小不明显,甚至反而延长。因此,对于透气砖在吹氩位置一定时,存在一个临界值,即对熔池混匀来说,在低于临界值以下时,熔池混匀效果受底吹气体流量的影响大,而高于此值则减少。

5 结论

通过分析试验及分析,针对天津钢管公司 150 t 钢包底吹氩工艺做了较为全面的试验,得到如下结论:

- (1) 对于底吹氩位置,应该向中心移动,这样有利于流场的稳定。
- (2) 适当增加透气砖面积不会给精炼效果带来负面影响,并且使得搅拌变得缓和,有利于夹杂物的上浮。
- (3) 将原流量降低最大不超过 $0.44 \text{ m}^3/\text{h}$,这样不至于引起液面的剧烈翻滚,引起二次氧化,同时节约能量消耗。

参考文献

- 1 朱前勇,肖泽强. 钢的精炼过程数学物理模拟. 北京:冶金工业出版社,1998:123~184
- 2 王立博,薛正良,等. 钢包吹氩与夹杂物去除. 钢铁研究学报,2005,17(3):34~38

转炉出钢合成渣脱硫的应用研究

吴绍杰^{1,2} 陈伟庆¹

(1 北京科技大学 2 新余钢铁有限责任公司)

摘 要:介绍了转炉出钢加入合成渣脱硫的试验研究。工业试验结果表明,在新钢现有生产条件下,采用转炉出钢过程合成渣脱硫工艺能有效地降低钢水硫含量;随转炉终渣 FeO 含量降低和增加合成渣用量,钢水脱硫率提高。做好转炉终点 C、T 命中率,减少转炉下流量,加入适量的合成渣,可获得较好的脱硫效果。

关键词:转炉 合成渣 脱硫

Investigation of the Use of Synthetic Slag for Desulphurization during LD Tapping

Wu Shaojie^{1,2} Chen Weiqing¹

(1 University of Science and Technology Beijing 2 Xinyu Iron and Steel Co., Ltd.)

Abstract: Desulphurization by adding synthetic slag into molten steel during a converter tapping was investigated. Results of industrial trials demonstrate that an effective desulphurization by the use of synthetic slag can be achieved under the present production conditions of LD at Xinyu Iron and Steel Co., Ltd. The ratio of desulphurization was raised with the decrease of FeO contents in LD final slag and the increase of adding amount of desulphurization agents. The better desulphurization effect can be gained by enhancing the endpoint control of [C] and melt temperature, reducing the amount of LD slag carryover as well as adding proper desulphurization agents.

Keywords: converter synthetic slag desulphurization

1 引言

新钢第三炼钢厂转炉生产存在铁水含硫量不稳定(硫的质量分数在 0.020%~0.070%),废钢、生铁和石灰质量差等问题,加之转炉生产节奏快、缺乏炉后精炼处理能力,造成生产低硫钢(DR、Q345、CCSB、SS400 等)时钢水硫含量不容易控制(硫含量 $\leq 0.030\%$)而改判或判废,严重影响板坯、硅钢的质量和钢铁料消耗。而钢的成品硫含量高低直接与炼钢铁水、生铁、石灰中硫含量及钢包是否使用合成渣有关。为尽可能不改变现行生产节奏和少增加生产成本的前提下,降低钢水硫含量,提高产品档次,增加经济效益。在没有铁水预处理、钢包精炼及石灰质量一时得不到改善的情况下,如何充分发挥转炉出钢过程中钢包脱硫能力是关键。

2 合成渣脱硫机理及合成渣化学组成

2.1 钢包合成渣脱硫机理

合成渣-钢水间的脱硫脱氧反应如下^[1]:



由于合成渣中富含 CaO,并含有一定数量的金属铝和硅,Ca 与 S 结合生成稳定的硫化物进入钢渣中,同时 Si、Al 是强脱氧元素,对钢水强化脱氧,促进反应(1)向右进行,可提高硫在脱氧、脱硫混合产物与钢水之间的分配比。

脱硫反应是在相界面上进行的电化学反应,其反应速度取决于硫从钢液内部向钢-渣界面扩散以及生成 CaS 从钢渣相界面向熔渣内部扩散速率。由于在合成渣中配有适量的 CaF₂,加入钢水中能快速熔化,利用出钢过程中钢水强烈冲击和混合,钢-渣界面大大增加,发生液-液反应,获得良好的脱硫效果。

2.2 合成渣化学组成及加入方法

合成渣化学成分见表 1。加入方法:转炉出钢时,利用挡渣球控制下流量,合成渣在出钢一开始就加入,在放钢 1/4 时加完。

表 1 合成渣化学成分

| 成分组成 | CaO | CaF ₂ | Si | Al | 粒度/mm |
|--------|-------|------------------|-----|-----|-------|
| 质量分数/% | 40~60 | 5~15 | 3~8 | 1~5 | 0~8 |



3 合成渣脱硫的工业试验

先后进行了三次工业试验,试验总炉数 83 炉,第一次试验选择了四种配方各进行了 10 炉试验,确定合适的合成渣配方(碱度、脱氧元素含量、熔点以及颗粒度)。第二次进行了 30 炉试验,对较优的钢水合成渣配方进行了必要的调整,合成渣脱硫工艺的脱硫效果明显改善,完全杜绝了合成渣加入过程不脱硫、甚至回

硫的现象,最高脱硫率达到 37%,平均脱硫率为 22%。第三次扩大工业试验,从试验结果(见表 2)看,在现有生产条件下,合成渣脱硫效果比较明显,在稳定的冶炼工艺条件下脱硫率波动范围比较稳定。同时在试验过程中未发生钢水结晶断流现象,取加合成渣与未加入合成渣的铸坯做低倍检验对比,结果表明加入合成渣的铸坯中夹杂物含量略低,说明合成渣对钢水没有污染。

表 2 钢种、钢包渣样和脱硫率试验结果

| 炉 数 | 钢 种 | 合成渣用量/kg·t ⁻¹ | S _包 /‰ | S _渣 /‰ | η _s /% | R | Σ(FeO)/% |
|-----|-------|--------------------------|-------------------|-------------------|-------------------|-----------|------------|
| 23 | Q345B | 3.4 | 0.029 | 0.022 | 24.6 | 1.87 | 5.82 |
| | | | 0.020~0.034 | 0.016~0.026 | 17.0~37.2 | 1.45~2.34 | 3.43~7.72 |
| 12 | CCSB | 3.4 | 0.031 | 0.025 | 20.6 | 1.64 | 8.20 |
| | | | 0.022~0.034 | 0.019~0.030 | 8.6~25.3 | 1.38~1.92 | 6.25~10.37 |
| 22 | DR | 3.4 | 0.025 | 0.020 | 21.5 | 1.24 | 5.89 |
| | | | 0.016~0.035 | 0.015~0.027 | 6.8~36.8 | 1.08~1.53 | 3.69~7.22 |

4 影响钢包合成渣脱硫的主要因素

4.1 转炉终点控制对脱硫的影响

图 1 是冶炼硅钢每炉加入 60 kg 合成渣时,转炉终渣 FeO 对脱硫的影响,可看出,炉终渣氧化性对钢水脱硫率有很大影响,随着终渣 FeO 含量升高脱硫率明显降低。终渣 FeO 含量高,钢水中的氧含量就高,在相同的脱氧合金加入量下,钢包钢水的氧含量相对就高,脱硫反应会受到一定阻碍,脱硫率下降。

在目前操作条件下转炉下渣难以避免,因此必须做好转炉终点 C、T 命中率,抑制转炉终点钢水过氧化,减少转炉下渣,以提高脱硫效果。

4.2 合成渣用量对脱硫的影响

图 2 表明,钢水合成渣用量在 1~6 kg/t 范围内,每增加用量 1 kg/t, η_s 平均提高约 5%。合成渣用量的增加,提高了钢包渣碱度、降低 [O] 和 Σ(FeO) 含量,促进了脱硫反应的进行。但增加钢水合成渣用量会给钢水造成较大温降,势必造成转炉终点温度提高,钢铁料消耗上升。故钢水合成渣用量以 2~4 kg/t 为宜。

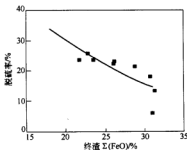


图 1 转炉终渣中 Σ(FeO) 含量与脱硫率的关系

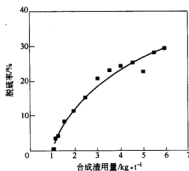


图 2 钢水合成渣用量与脱硫率的关系

4.3 脱氧工艺对合成渣脱硫的影响

从表 1 中 3 个钢种 (CCSB、Q345B、DR) 合成渣脱硫试验的结果可看出,不同钢种的脱硫效果不尽相同, Q345B 的脱硫率最高平均达到 24.6%,其次为 DR 钢 21.5%,CCSB 的平均脱硫率最低为 20.6%。影响脱硫率的主要因素为钢中氧含量及钢包顶渣特性, Q345B 脱氧合金化过程中合金加入量与 CCSB 相比大得多,并加 1 kg/t 硅铝钒铁进行脱氧,使钢水中氧含量相对要低,同时顶渣碱度高而 Σ(FeO) 低,因而钢水脱硫率较高。而进行 DR 钢合金化时,硅锰及硅铁合金中的硅与炉渣中 Σ(FeO) 终点钢水中的溶解氧反应生成大量二氧化硅,大大降低了钢包渣碱度,平均碱度为 1.24,比 Q345B 钢低 0.53,虽然炉渣中 Σ(FeO) 含量相当,但脱硫率比 Q345B 要低。由于各钢种脱氧合金化工艺有所不同,造成钢水中的氧含量及脱氧产物的生成量也不同,最终影响了合成渣的使用效果,故应根据冶炼钢种情况,选用不同的合成渣配方或脱氧合金化工艺,以达到最佳的脱硫效果。

试验还发现,钢包使用合成渣的脱硫率直接与转炉终点硫含量高低有关,即同一钢种,转炉终点硫含量越高,相同合成渣用量的脱硫率越大,反之则越小。钢水合成渣的加入方法和加入时间对脱硫率也有一定影响。此外,对出钢口的正常维护、出钢位的对中、合成渣的加入时机与顺序等环节也应给予足够重视。故钢包合成渣用量应以转炉终点硫高低,借助合成渣用量与脱硫率的关系确定。用量过多是浪费,过少则达不到预期的脱硫效果。

5 结论

(1) 在新钢现有生产条件下,采用转炉出钢过程

合成渣脱硫工艺能有效地脱除钢水硫含量,达到所炼钢种的要求。

(2) 做好转炉终点 C、T 命中率,抑制转炉终点钢水过氧化、减少转炉下渣量、加入适量的合成渣、优化钢包吹氩搅拌模式等环节,可获得较好的脱硫效果。

(3) 应结合不同钢种脱氧合金化工艺特点,优化脱硫工艺,选择合适的合成渣配方或脱氧合金化工艺,减少钢水温降,提高脱硫率。

参考文献

- 1 黄希祐,主编.钢铁冶金原理,修订版.北京:冶金工业出版社,1990

LF 精炼过程完全自动化

于洪波 李 晶

(北京科技大学)

摘 要: 介绍了工艺模型控制的 LF 精炼操作及包括钢液温度预报模型、钢液成分微调模型、喂铝线模型、吹氩搅拌模型、全氧预报模型、脱硫模型等工艺模型的开发,提出了标准生产工艺条件下,工艺模型控制的 LF 精炼完全自动化的思想,对 LF 完全自动化进行了探讨。

关键词: LF 模型 自动化

Autocontrol in Ladle Furnace

Yu Hongbo Li Jing

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: Operation controlled by technology model and model development for liquid steel temperature prediction, liquid steel composition adjustment, wire fed, argon blowing, total oxygen prediction and desulfurization are introduced. The idea for total automatization of LF controlled by technology model under the condition of standard process is put forward and total automatization of LF is discussed.

Keywords: LF model automatization

1 引言

LF 精炼效果显著,相对其他炉外精炼设备结构简单,成为钢铁生产流程中的重要设备。但在自动控制方面,尤其在工艺软件的开发和利用上,我国可以说是刚起步。20 世纪 80 年代,LF 基本是以手动操作为主。90 年代,虽然设有二级计算机系统,但仍没有得到很好的应用,只能进行报表、统计、监视、故障报警等功能,造成 LF 电耗、电极消耗、氩气消耗以及合金消耗等技术指标偏高,与国外先进水平存在一定的差距。为此,本文在提出开发 LF 冶金控制模型的基础上,提出了 LF 精炼过程完全自动化的思想,实现 LF 操作全自动化后,对降低生产成本、稳定工艺具有重要的意义。

2 LF 工艺模型

LF 精炼应达到对钢液温度及成分的准确控制,并且满足钢液纯净度的要求,为此应包括以下工艺模型控制的操作:

- (1) 根据钢液中酸溶铝的要求及钢液中溶解氧含量由最佳喂线模型控制的喂铝线操作;
- (2) 考虑埋弧加热、脱硫、吸附夹杂物的脱硫及全氧预报模型控制的造渣操作;
- (3) 考虑防止吸气、卷渣以及加快夹杂物去除的

最佳搅拌模型控制的吹氩搅拌处理;

(4) 考虑目标温度的钢液温度预报模型控制的电炉加热;

(5) 考虑达到目标成分及最低成本的合金补加模型控制的成分微调。

各工艺模型简介如下。

2.1 温度预报模型

温度预报模型可进行钢液温度的准确预报,指导精炼过程的加热制度。计算公式为:

$$T_c = T_p + \frac{Q_{\pi,d}}{G_{\pi}C_{\pi} + G_d C_d} \quad (1)$$

式中 T_c ——当前时刻液温度,℃;

T_p ——前一时刻液温度,℃;

$Q_{\pi,d}$ ——钢一流系统的能量;

G_{π} ——钢水重量,kg;

C_{π} ——钢水平均的比热, J/(kg·℃), 一般取 $C_{\pi} = 840 \text{ J/(kg·℃)}$;

G_d ——渣的重量,kg;

C_d ——渣的平均比热, J/(kg·℃), 取 $C_d = 2090 \text{ J/(kg·℃)}$ 。

模型中考虑的因素有:

- (1) 热损失项:炉体表面散热,炉体耐火材料的蓄

热,吹氧搅拌引起的热量损失,烟气、烟尘带走的热量,炉盖冷却水带走的热量。

(2) 热收入项:电极的供热,渣钢反应热及成渣热。

(3) 合金加入引起的热量变化:视不同的合金,有的是放热,有的是吸热的。

2.2 全氧预报模型

全氧预报模型可预报一定渣系条件下,LF精炼过程钢液中全氧随时间的变化值,实现LF精炼过程全氧的控制。

考虑渣钢反应及钢液二次氧化对钢液氧含量的影响,从氧平衡角度建立钢液中全氧去除式:

$$-\frac{dTO_t}{dt} = k_1 TO_t - k_2 \quad (2)$$

式中 $-\frac{dTO_t}{dt}$ ——总氧的去除速度;

$k_1 TO_t$ ——总氧的去除速度项,即由于夹杂物上浮导致的总氧去除速度;

k_2 ——总氧的增加速度项。

确定常数时以钢液中酸溶铝及渣中氧化物的变化为依据。

2.3 喂线模型

喂线模型包括最佳喂入速度及最佳喂入量。

研究表明^[1],喂入线端部的最佳喂入深度在包底上方100~200mm,可求出最佳喂速为:

$$v = \frac{H - 0.15}{\tau_1} \quad (3)$$

式中 v ——最佳喂速, m/s;

H ——熔池深度, m, 根据钢液量及钢包尺寸计算;

τ_1 ——铝线在钢液中的熔化时间, 一般 $\tau_1 = 0.9 \sim 1.5$ s^[2]。

钢液喂铝量按下式确定:

$$L = \left(\frac{Al_{\text{lim}} - Al_{\text{残}}}{\eta} G_{\text{mol}} \times 10^3 + k \right) / W \quad (4)$$

式中 L ——喂入钢液中的铝线长度, m;

Al_{lim} ——控制的目标残铝量, %;

$Al_{\text{残}}$ ——分析的钢中残铝量, %;

k ——冶炼过程中铝的损失量, kg, 根据冶炼过程渣中氧化物和钢中酸溶铝的变化计算^[3];

η ——铝的收得率, %;

W ——铝线的每米重量, kg/m;

G_{mol} ——钢液重量, t。

2.4 成分微调模型

成分微调模型可实现保证钢水成分达标的前提下, 加料成本最低。计算公式如下:

$$P_i = G(a_i - b_i) / (f_i c_i) + M_i P'_i \quad (5)$$

其中: $M_i = [a_i / (f_i c_i)] / [1 - \sum_{i=1}^n [a_i / (f_i c_i)]]$

$$P'_i = \sum_{i=1}^n P \frac{a_i - b_i}{f_i c_i}$$

式中

P_i ——某种合金用量, kg;

G ——钢液重量, kg;

a_i ——某种元素的目标含量, %;

b_i ——某种元素在钢液中的含量, %;

c_i ——某种元素在合金料中的含量, %;

f_i ——某种元素的收得率, %;

M_i ——某种铁合金的补加系数;

P'_i ——各种铁合金的初步总用量, kg;

$M_i P'_i$ ——某种铁合金的补加量, kg;

$a_i / (f_i c_i)$ ——某种合金在钢液中所占的比例, %;

$1 - \sum_{i=1}^n [a_i / (f_i c_i)]$ ——不含合金的纯钢液所占的比例, %。

2.5 脱硫模型

脱硫模型是根据钢液中的硫含量及所要求的最终硫含量, 确定加入的脱硫剂量。具体计算公式为:

$$\begin{cases} L_S^{\text{合}} = (S) / [S] \\ m_{(m)} [S]_{\text{始}} + m_{(s)} (S)_{\text{始}} = m_{(m)} [S] + m_{(s)} (S) \end{cases} \quad (6)$$

式中 $L_S^{\text{合}}$ ——铁基合金写出脱硫反应的分配系数;

$[S], (S)$ ——分别为钢、渣中硫的最终平衡浓度;

$[S]_{\text{始}}, (S)_{\text{始}}$ ——分别为钢、渣中初始硫含量, 渣中初始 $(S)_{\text{始}}$ 可认为 0;

$m_{(m)}, m_{(s)}$ ——分别为钢和渣的质量。

所求的渣料加入量为:

$$m_{(s)} = m_{(m)} \frac{100[S]_{\text{始}} - 100[S]}{L_S^{\text{合}}[S] - (S)_{\text{始}}} \quad (8)$$

$L_S^{\text{合}}$ 计算公式如下:

$$\lg L_S^{\text{合}} = -2.78 + 0.86 \left(\frac{\% \text{CaO}}{\% \text{SiO}_2} + 0.05 \frac{\% \text{MgO}}{\% \text{Al}_2\text{O}_3} \right) - \lg a_{\text{O}}^{\text{合}} + \lg f_S^{\text{合}} \quad (9)$$

式中 $a_{\text{O}}^{\text{合}}$ ——合金中氧的活度系数;

$f_S^{\text{合}}$ ——合金中硫的活度系数。

2.6 吹氧搅拌模型

针对不同的操作目的设定搅拌功率, 以确定吹氧流量, 促进渣、金之间的反应, 加速钢、渣间物质的传递, 达到脱氧、脱硫、去除非金属夹杂物, 均匀钢液成分及温度的作用, 避免钢液的二次氧化。计算吹氧量为:

$$V_{\text{吹}} = \frac{\varepsilon G}{6180 T_{\infty} \left[1 - \frac{T_M}{T_{\infty}} + \ln \left(\frac{P_0}{P_1} \right) \right]} \quad (10)$$

其中:

$$p_b = p_a + \rho_a h_a g + \rho_a H g$$

$$p_i = p_a + \rho_a h_a g$$

式中 V_{Ar} ——吹氩量(标态), L/min;

ε ——搅拌功率, W/t;

T_w ——钢液温度, °C;

T_{Ar} ——吹入氩气温度, °C;

G ——钢液重量, t;

p_b ——钢包底部钢液压力, Pa;

p_i ——钢渣界面处压力, Pa;

p_a ——气氛压力, Pa;

ρ_a ——渣密度, kg/m³;

h_a ——渣厚, m, 根据渣量及钢包尺寸确定;

ρ_s ——钢液密度, kg/m³;

H ——熔池深度, m, 根据钢包尺寸确定。

3 钢包炉完全自动化

以提高钢水质量为宗旨, 热平衡模型计算钢液温度为基础, 影响温度变化的因素为连线, 连接钢液成分

微调模型、喂铝线模型、吹氩搅拌模型、全氧预报模型、脱硫模型, 从工艺模型的角度, 对 LF 生产过程进行优化控制。图 1 为模型与基础自动化的连接示意图。不同阶段各模型运行的结果通过数据库与基础自动化交换数据后, 执行相应的操作。基础自动化操作结果也通过数据库反馈到各相关模型。模型计算结果与基础自动化的操作结果以及相应的操作都自动保存到操作记录中, 以便查用。在基础自动化出现故障时, 也可应用模型对 LF 生产进行跟踪计算。

标准化操作对保证工艺顺利进行, 稳定钢材质量, 实现计算机控制具有重要意义。将 LF 标准化操作与模型联系, 所有的操作都由模型和基础自动化完成, 然后通过友好的用户界面, 易于接受和理解的文字提示, 轻松实现人机对话, 达到对工艺模型的交叉、系统的应用, 也即“傻瓜”操作。

LF 精炼工艺简图如图 2 所示。在此工艺下, 制定的冶炼轴承钢的标准化生产操作如图 3 所示, 通过工艺模型控制及基础自动化, 实现钢包炉的自动运行。各阶段操作时间根据现场的生产节奏确定。

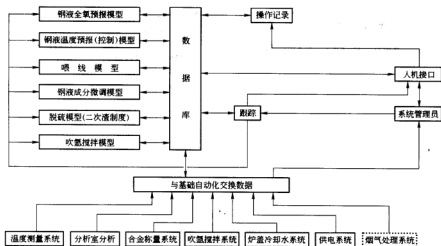


图 1 模型与基础自动化连接示意图



图 2 LF 精炼工艺简图

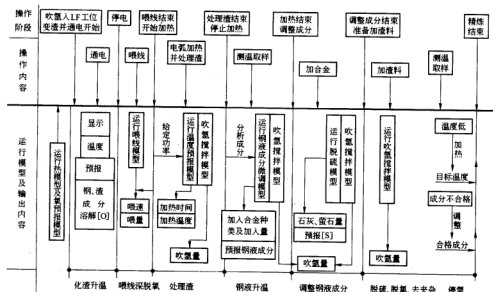


图3 LF标准化生产操作

参考文献

- 1 蒋国昌. 纯净钢及二次精炼. 上海: 上海科学技术出版社, 1996: 10
- 2 李晶, 傅杰, 王平, 等. LF精炼过程中喂铝线速度计算. 特殊钢, 2001, 22(2): 17~18
- 3 李晶, 傅杰, 李铮, 等. LF—VD冶炼轴承钢过程中[Al]的变化. 炼钢, 1999, 15(5): 14~16

板坯连铸中间包流场数值模拟

王霞 包燕平 金友林

(北京大学)

摘 要: 采用 $k-\epsilon$ 双方程湍流模型, 模拟太钢板坯连铸单流中间包内的三维流场, 对不同的上下挡墙组合进行数值模拟, 通过分析不同工况下的流场分布, 对中间包流场去除夹杂物的效果进行了比较, 确定了上下挡墙的最佳组合方式, 以达到优化中间包流场, 去除钢液中央杂物的目的。

关键词: 中间包 流场 数值模拟 上下挡墙

Numerical Simulation of Fluid Field in Slab Continuous Casting Tundish

Wang Xia Bao Yanping Jin Youlin

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: Three-dimensional fluid flow in single outlet slab continuous casting tundish with wire and dam has been simulated with numerical solution of turbulent Navier-Stokes equation in conjunction with $k-\epsilon$ turbulence model. The flow control devices, weirs and dams, were used. Different fluid patterns of different combination of weir and dam have been compared. In this paper, by analysing the fluid field in the center plane of the tundish, better fluid pattern can be accepted. Based on that, the better combination of the wire and dam can be accepted, and the whole structure of the tundish can be optimized.

Keywords: tundish fluid field numerical simulation weir and dam

1 引言

随着连铸技术和社会需求的发展, 对钢材质量的要求越来越高, 高纯净度铸坯是生产高质量钢材的基础, 铸坯纯净度主要决定于流体进入结晶器之前的处理过程, 中间包冶金就是其中一道重要工序。中间包内流体流动状态和速度分布对流体成分和温度的均匀性、夹杂物的上浮与排除有着重要的影响, 而中间包及其控流装置^[1,2]的结构决定了中间包内流体的流动状态与速度分布。

2 模型尺寸

太钢不锈钢中间包模型尺寸如图1所示。

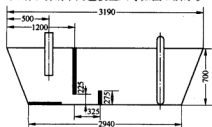


图1 中间包模型尺寸

3 数学模型建立

3.1 中间包内钢液流动模型的基本假设

基本假设如下:

- (1) 中间包内钢液流动是湍流流动;
- (2) 中间包内钢液流动为稳态;
- (3) 中间包内钢液液面为自由液面;
- (4) 忽略表面渣层的影响。

3.2 基本方程

中间包内钢液流动属湍流流动, 利用不可压缩粘性流体力学中的连续性方程、动量方程及 $k-\epsilon$ 双方程模型, 建立了描述板坯连铸中间包内三维流动的数学模型, 对中间包内的流场进行计算^[3-5]。

连续方程为:

$$\frac{\partial u_i}{\partial x_i} = 0$$

动量方程为:

$$\rho \frac{\partial u_i}{\partial t} + \rho u_j \frac{\partial u_i}{\partial x_j} = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\mu_{eff} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \right) + \rho g_i - \frac{\partial \rho \overline{u_i' u_j'}}{\partial x_j}$$

其中:

$$\mu_{\text{eff}} = \mu_l + \mu_t$$

$$\mu_t = c_\mu \rho k^2 / \epsilon$$

式中

μ_{eff} ——有效黏度系数;

μ_l ——钢液黏度;

μ_t ——湍流黏度系数。

k- ϵ 双方程为:

$$\rho \mu_l \frac{\partial k}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\mu_{\text{eff}}}{\sigma_k} \frac{\partial k}{\partial x_j} \right) + G - \rho \epsilon$$

$$\rho \mu_l \frac{\partial \epsilon}{\partial x_j} = \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\frac{\mu_{\text{eff}}}{\sigma_\epsilon} \frac{\partial \epsilon}{\partial x_j} \right) + \frac{C_1 G_\epsilon - C_2 \rho \epsilon^2}{k}$$

其中:

$$G_\epsilon = \mu_l \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right)$$

方程中的系数采用冯·卡门系数: $C_1 = 1.43$, $C_2 = 1.93$, $\sigma_k = 1.0$ 。

通用标量对流-扩散传输方程为:

$$\frac{\partial}{\partial t} (\rho \phi) + \nabla \cdot (\rho u \phi - \Gamma \nabla \phi) = 0$$

式中 ϕ ——附加变量的浓度;

Γ ——示踪迹在液相中的扩散系数。

3.3 边界条件

边界条件为:

(1) 中间包入口与出口处的股流为一维流动, 速度是均匀分布的。钢包长水口内径为 $\phi 70$ mm, 转换为 $62 \text{ mm} \times 62 \text{ mm}$ 正方形; 中间包出口直径 $\phi 48$ mm, 转换为 $42 \text{ mm} \times 42 \text{ mm}$ 正方形。

(2) 出口边界为压力边界条件。

(3) 中间包对称面和自由表面上所有变量梯度为零。

(4) 固体壁面边界条件采用无滑移边界条件。

3.4 计算网格及求解方法

用有限差分的方法将上面的 4 个方程离散化为代数方程组, 由于中间包的对称性, 计算机模拟区域只考虑中间包空间的二分之一。图 2 为计算面网格示意图。

图。网格形式为多块结构化的贴体网格, 网格节点总数约 12 万。



3.5 模拟方案

在拉速不变 (0.75 m/min) 的情况下, 为了有效地去除夹杂, 需确定合理的上下挡墙位置, 试验方案如下:

- (1) 现结构中间包流场的试验研究;
- (2) 保持下挡墙不变, 改变上挡墙距离近壁侧的距离, 分别为 1000 mm , 1100 mm , 1200 mm , 1300 mm ;
- (3) 保持下挡墙不变, 改变上挡墙的高度, 距包底的距离分别为 195 mm , 225 mm , 255 mm , 285 mm ;
- (4) 保持上挡墙不变, 改变下挡墙距上挡墙的距离, 分别为 275 mm , 325 mm , 375 mm , 425 mm ;
- (5) 保持上挡墙不变, 改变下挡墙高度, 分别为 255 mm , 275 mm , 295 mm , 315 mm 。

4 计算结果分析与讨论

4.1 流场的基本特征

如图 3 所示, 上下挡墙中间包流场可分成三个区域: 1 为高速注流区; 2 为主流动区; 3 为死区。在 1 区内钢液从钢包流出后, 由于速度大, 穿透深度也很大, 直达中间包底部, 迅速向四周铺开, 在铺开的时候, 靠近墙的一侧钢液迅速向两个侧角分开, 然后沿侧壁上升, 在钢液入口处形成卷吸循环区。2 区流动比较平稳, 形成了一个有利于夹杂物上浮的速度梯度^[6-8], 但由于出口股流的带动, 中间包出口附近, 钢液的流速比较大。

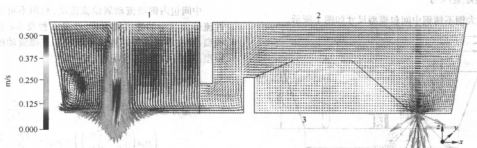


图 3 原型中间包中心截面流场

3区在图3中表现为白亮带,是流速比较低的区域,可近似的认为是死区,这个区域越小,流动状态越好。

4.2 数值模拟和水模型比较验证

为了验证数值模拟的准确性,在中间包入口加入

示踪迹,进行传输行为的数值模拟。示踪剂传输行为的数值模拟计算是在流体流动数值计算的基础上进行的,以稳态流体流动计算为初场。如图4所示,数值模拟示踪迹的扩散过程与水模型得到的结果非常吻合。

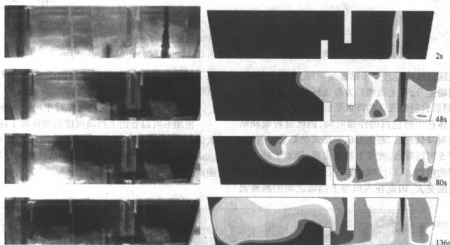


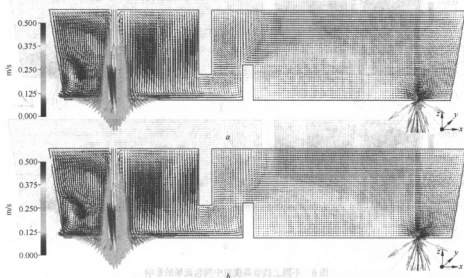
图4 不同时刻水模型和数值模拟示踪迹扩散过程比较

4.3 不同中间包模拟结果比较

4.3.1 上挡墙位置变化对中间包流场的影响

从图5中可以看出,从入口注入的液流,远离入口

后速度迅速下降,但整体速度仍然较大,在注流区形成相对较强的漩涡。



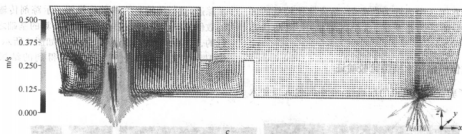


图5 不同上挡墙位置对中间包流场的影响

a—上挡墙距近壁面 1000 mm; b—上挡墙距近壁面 1100 mm; c—上挡墙距近壁面 1200 mm

注流区的液流经过一段贴底流动后,碰到下挡墙,沿着下挡墙上升,在上挡墙后方形成回流,该回流的速度较大,对后台阶型死区的降低是有好处的,同时因为增长了流体在中间包内的停留时间,因此这种流动结构的形成对降低死区、避免形成短路流动都是有利的。

由图5可以看出,改变上挡墙位置,随着上挡墙距离近壁侧的增加,入口区域也即1区范围变大,湍动能的控制范围变大,因此在入口与上挡墙之间的液流

速下降较大,越过下挡墙冲向液面的速度也较小,3区范围较大。

4.3.2 上挡墙高度的变化对中间包流场的影响

由图6可以看出上挡墙高度的变化对1区没有太大的影响,但是对于2区和3区有明显的影。195 mm时,2区最小,这主要与液流冲向液面的角度有关。距离包底 285 mm时,3区较小。

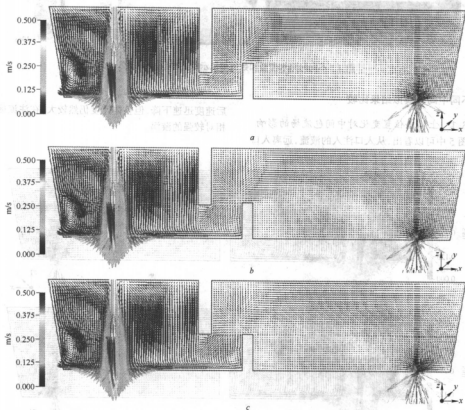


图6 不同上挡墙高度对中间包流场的影响

a—上挡墙高度为 195 mm; b—上挡墙高度为 255 mm; c—上挡墙高度为 285 mm

4.3.3 下挡墙位置的变化对中间包流场的影响

由图7可以看出,改变下挡墙位置对注流区影响不大,主要对下挡墙后方的影响较大,从图中可以看

出,在原基础上,随着间距的增大流体的流动状态变好,但是当间距过大的时候流体的流动状态又变差。适当的上下挡墙间距,3区的面积较小。

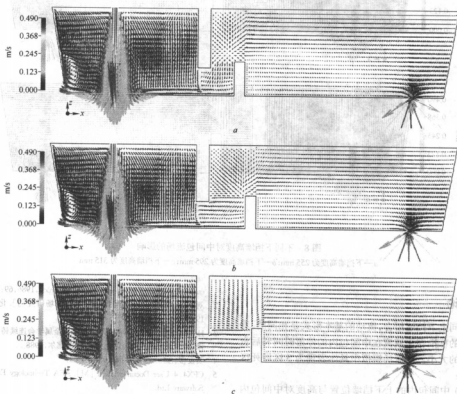


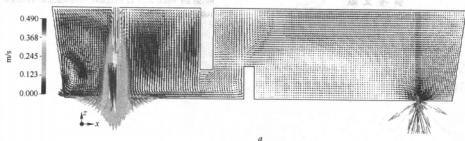
图7 不同下挡墙位置对中间包流场的影响

a—上下挡墙间距 275 mm; b—上下挡墙间距 375 mm; c—上下挡墙间距 425 mm

4.3.4 下挡墙高度的变化对中间包流场的影响

由图8可以看出,当仅考虑下挡墙高度这一单一因素的变化对中间包内流场的影响时可以看出,随着

下挡墙高度的增高,在下挡墙后方形成的后台阶死区面积增大,即3区增宽,位置上移说明速度较小的区域增大。



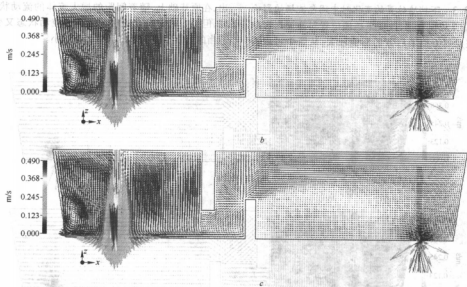


图8 不同下挡墙高度对中间包流场的影响

a—下挡墙高度为 255 mm; b—下挡墙高度为 295 mm; c—下挡墙高度为 315 mm

5 结论

不同上下挡墙组合,流动的基本形式是相同的,看其优劣的标准在于液流在中间包内的停留时间和后台阶死区的大小。在流场模拟中具体表现为 3 区即死区的大小:

(1) 中间包内的上下挡墙位置与高度对中间包内的流体流动状态有较大的影响。

(2) 本试验得到的优化参数为上挡墙位于距近侧壁 1 m,距离包底 0.285 m,下挡墙距离上挡墙 0.375 m,高度为 0.255。

(3) 通过改变上下挡墙的位置与高度,对中间包流场进行优化,所得到的液相流动结构以及示踪迹的扩散过程,与水模型试验结果一致。

参考文献

- 1 He Y, Sahai Y. Fluid dynamics of continuous casting tundishes-mathematical modeling [J]. *Steelmaking Conf. Proc.*, 1986, 69: 745~754
- 2 刘中兴, 贺友多. 板坯连铸机中间包流场研究 [J]. *化工冶金*, 1993, 14(2): 102~108
- 3 Hoddken E. 连铸技术的现状. 见: 中国金属学会连续铸钢学会编. 第四届国际连铸会议论文集, 布魯塞爾, 1988
- 4 贺友多, Sahai. *金属学报*, 1988, 24 (2)
- 5 CFX4. 4 User Documentation [M]. AEA Technology Engineering Software Ltd.
- 6 Asish Kumar Sinha, Yogeshwar Sahai. Mathematical modeling of inclusion transport and removal in continuous tundishes. *ISIJ international*, 1993, 33 (5): 556~566
- 7 Joo S, Han J W, Guthrie R I L. Inclusion behavior and heat-transfer phenomena in steelmaking tundish operations: part III. Applications—computational approach to tundish design. *Metallurgical Transactions B.*, 1993, 24B: 779~788
- 8 Joo S, Han J W, Guthrie R I L. Inclusion behavior and heat-transfer phenomena in steelmaking tundish operations: part II. Mathematical model for liquid steel in tundishes. *Metallurgical Transactions B.*, 1993, 24B: 779~788

1 He Y, Sahai Y. Fluid dynamics of continuous casting tundishes-math-

优化中间包结构提高方坯质量

陈付振 包燕平 岳峰 李太全

(北京科技大学)

摘 要: 在中间包水模试验的基础上,优化了鞍钢第一炼钢厂方坯连铸机的中间包结构,对中间包优化前后的钢水中夹杂物的变化进行了分析研究,其结果证明通过中间包结构的合理优化,可以提高钢水纯净度,降低铸坯的夹杂物含量,生产高质量的连铸坯。

关键词: 中间包 结构优化 夹杂物 纯净度

Improving the Billet Quality by Optimize Tundish Structure

Chen Fuzhen Bao Yanping Yue Feng Li Taiquan

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: Based on water simulation experiments, tundish structure was optimized in the No. 1 Steelmaking Plant of Anshan Iron and Steel Group Corporation. The difference of inclusions between original design and optimal design was studied. Advance purity and less Inclusions molten steel and high quality billets were obtained.

Keywords: tundish optimize inclusions purity

1 引言

中间包不仅是把钢水均匀分配给各个结晶器和实现多炉连浇的中间容器,而且还起着排除夹杂物纯洁钢液的重要作用。中间包内钢液的流动状态,对延长钢水在中间包的停留时间、减少卷渣和改善夹杂物的上浮排出有重要作用,直接影响到连铸坯的质量。为此,在水模试验的基础上,我们开展了连铸中间包优化的工业试验研究。在鞍钢第一炼钢厂对 70 号钢、Q235B、20 号钢进行了生产试验,研究中间包结构优化前后浇铸过程中钢水和连铸坯中非金属夹杂物的变化情况。

2 中间包结构的优化

采用相似原理,保证原型与模型之间的几何相似及流动过程的动力相似,利用“刺激—响应”法来测量中间包内流体流动的停留时间分布曲线,研究了中间包流体流动,从而对中间包的结构进行了优化,优化前后的结构示意图如图 1 和图 2 所示,其结构参数见表 1。

3 试验方案及取样方法

为验证中间包结构优化对钢水纯净度的影响,分别对 70 号钢、Q235B、20 号钢冶炼过程中钢水中夹杂物的变化情况进行了研究,其试验方案和取样方法如下。

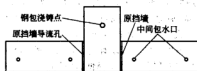


图 1 优化前中间包结构图

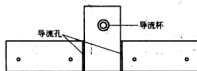


图 2 优化后中间包结构图

表 1 中间包优化前后的结构参数

| 中间包参数 | 挡墙 | 挡墙导流孔数/个 | 挡墙导流孔直径/mm | 挡墙导流孔倾斜角度/(°) |
|-------|----|----------|-----------------------|---------------|
| 优化前 | 无 | 有 | 3 大孔 4.6 小孔 2.5 | 30 |
| 优化后 | 有 | 有 | 1 46 | 0 |

3.1 试验条件

冶炼的工艺流程为:100 t 转炉→100 t LF→中间包→280 mm×380 mm 方坯连铸机。

冶炼工艺:70号钢转炉出钢后加硅锰、硅铁、硅钙钡脱氧,LF加硅钙粉;Q235B、20号钢转炉出钢后加硅锰、硅铁、硅钙钡脱氧,LF加硅钙粉。

连铸工艺为钢包至中间包采用长水口保护浇铸,中间包至结晶器采用浸入式水口保护浇铸。

3.2 取样方法

70号钢中间包结构优化前和优化后各进行一个浇次试验,试验中采用贺利氏取样器,分别对每个浇次的第2、3炉在LF撇出及在浸入式水口上方对中间包浇铸20 t、40 t、80 t时取样。采用图像仪法分析钢水中氧化物夹杂物数密度和粒度分布情况,分析夹杂物的污染程度,化学方法分析钢水中氮含量。每个铸坯取5个样进行金相分析。

20号、Q235B钢种优化前后取4炉铸坯样,每块铸坯取5个图像样,用图像仪分析试样中夹杂物数密度和粒度分布情况,分析夹杂物的污染程度,采用扫描电镜分析夹杂物组成。

4 试验结果及分析

4.1 优化前后70号钢LF—中间包夹杂物变化

从图3可以看出,中间包结构优化后去除夹杂物能力大大提高,优化前中间包在浇铸过程中夹杂物去除率分别是:浇铸20 t为17.6%,40 t为54.5%,80 t为27.5%,平均为33.2%;优化后中间包在浇铸20 t、40 t、80 t去除率分别是75%、78.5%、71%,平均为74.8%。另外从图4可以看出,LF到中间包浇铸20 t,钢中夹杂物面积含量明显降低,浇铸到40 t时夹杂物降到最低,浇铸80 t时,夹杂物含量略有增加。

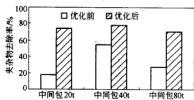


图3 70号钢中间包优化前后夹杂物去除率对比

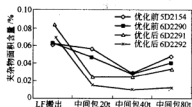


图4 70号钢浇铸过程中中间包钢水夹杂物面积含量变化

4.2 优化前后铸坯中夹杂物变化

中间包结构优化前后,铸坯夹杂物面积含量变化如图5和图6所示。从图中可以看到,夹杂物在铸坯中分布是不均匀的,内外弧表面夹杂物少,主要以 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ 氧化物夹杂为主;距内外弧表面1/4处夹杂物较多,以硫化物和 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ 、 $\text{MnO} \cdot \text{SiO}_2$ 氧化物夹杂为主,还有少量的氧化物与硫化物复合夹杂,硫化锰与氮化钛复合夹杂;铸坯中心位置夹杂物种类与距内外弧表面1/4处相同,但颗粒较大。

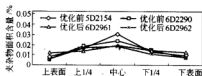


图5 70号优化前后铸坯中夹杂物面积含量变化

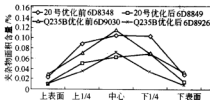


图6 20号、Q235B优化前后铸坯中夹杂物面积含量变化

4.2.1 氧化物夹杂变化

氧化物夹杂的主要成分是 Al_2O_3 、 CaO 、 SiO_2 ,在显微照片中呈黑色,其中一部分是多相颗粒。

中间包优化前大于 $20\mu\text{m}$ 的氧化物夹杂较多,沿铸坯280mm断面从内弧到外弧均有大于 $20\mu\text{m}$ 的氧化物夹杂,优化后铸坯中只有中心和上1/4处有大于 $20\mu\text{m}$ 的氧化物夹杂。70号钢铸坯中小于 $5\mu\text{m}$ 的夹杂物的比例由49.69%提高到56.21%, $5\sim 10\mu\text{m}$ 的夹杂物的比例由37.8%降低到35.69%, $10\sim 15\mu\text{m}$ 的夹杂物的比例由6.27%降低到5.06%,大于 $15\mu\text{m}$ 的夹杂物的比例由平均6.24%降低到3.07%,降低了37%,夹杂物粒径变化趋势见图7。20号钢铸坯中小于 $5\mu\text{m}$ 的夹杂物的比例由73.84%提高到77.87%, $5\sim 10\mu\text{m}$ 的夹杂物的比例由15.98%升高到18.41%, $10\sim 15\mu\text{m}$ 的夹杂物的比例由8.5%降低到3.9%,大于 $15\mu\text{m}$ 的夹杂物的比例由平均3.24%降低到1.81%,降低了44%;Q235B小于 $5\mu\text{m}$ 的夹杂物的比例由77.82%提高到83.65%, $5\sim 10\mu\text{m}$ 的夹杂物的比例由17.97%升高到18.45%, $10\sim 15\mu\text{m}$ 的夹杂物的比例由3.16%降低到2.95%,大于 $15\mu\text{m}$ 的夹杂物的

比例由平均 1.82% 降低到 1.5%，降低了 18%，20 号、Q235B 夹杂物大于 $15\mu\text{m}$ 变化趋势见图 8。中间包优化前后夹杂物数密度变化情况见图 9 和图 10。

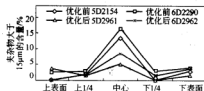


图 7 70 号钢优化前后铸坯中夹杂物大于 $15\mu\text{m}$ 变化

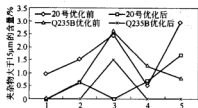


图 8 20 号、Q235B 优化前后铸坯中夹杂物大于 $15\mu\text{m}$ 变化

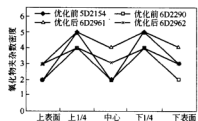


图 9 70 号钢优化前后铸坯中夹杂物数密度变化

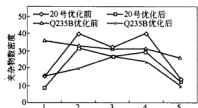


图 10 20 号、Q235B 优化前后铸坯中夹杂物数密度变化

4.2.2 硫化物及钛化物

硫在固态钢中的溶解度比在钢水中要小得多，凝固过程中硫在剩余钢水中富集，从而形成硫化物^[1]。钢中硫一般是以硫化锰析出的，在显微照片中呈蓝灰色。钛与氮的亲合力大于钛与氧的亲合力，因此钢中钛以氮化钛而不是以氧化钛形式存在，显微照片呈现明显的立方体结构，并视溶解碳含量的多少表现为米

黄色至灰白色。

从显微照片看出铸坯中：硫化物的形状以沿晶分布的形状较多，另有较少的硫化物以纺锤形、球形存在；钛化物的形状为不规则形状，且大部分钛化物长在硫化物的边缘上。

4.3 优化前后 70 号钢 LF—中间包—铸坯夹杂物变化

从图 11 中可以看出，夹杂物面积含量呈下降趋势，中间包结构优化后从 LF 到中间包夹杂物面积含量变化的幅度较大，但从中间包到铸坯夹杂物的面积含量变化的幅度较小。

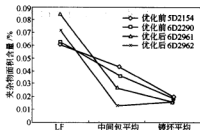


图 11 70 号钢 LF—中间包—铸坯夹杂物面积含量变化

从图 12 来看，优化前后夹杂物大于 $15\mu\text{m}$ 的比例在 LF—中间包这一过程中呈下降趋势，在中间包—铸坯过程中有回升现象，尤其在铸坯中心位置特别明显，优化后铸坯中心位置大于 $15\mu\text{m}$ 的夹杂物数量比优化前有大幅减少。

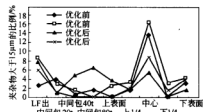


图 12 70 号钢 LF—中间包—铸坯夹杂物大于 $15\mu\text{m}$ 变化

从图 13 可以看出，优化前 LF—中间包夹杂物数密度变化幅度很大，优化后则比较平稳，优化前后铸坯中夹杂物数密度变化不大。

5 结论

(1) 中间包优化后有效地改善了中间包内流体的流动特性，促进钢液中夹杂物上浮，减少钢中夹杂物含量，提高了钢水的纯净度。

(2) 中间包结构优化对提高中间包内钢液的纯净度的效果十分明显，优化后 70 号钢浇铸时夹杂物去除

率平均提高 41.6%, 夹杂物面积含量由平均 0.041% 降到 0.020%, 最大夹杂物尺寸由 $48\text{ }\mu\text{m}$ 降到 $22\text{ }\mu\text{m}$, 钢水纯净度有了显著提高, 铸坯的质量得到很大改善。

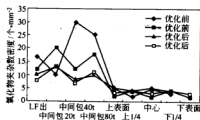


图 13 70 号钢 LF—中间包—铸坯中夹杂物数密度变化

(3) 铸坯中夹杂物分布规律为: 内外弧表面夹杂物少, 主要以氧化物夹杂为主, 且颗粒较小; 距内外弧表面 1/4 处夹杂物较多, 以氧化物及硫化物夹杂为主, 且夹杂颗粒较大, 另有少量的氧化物和硫化锰复合夹杂、硫化锰与氮化钛复合夹杂; 铸坯中心位置夹杂物最多, 种类与距内外弧表面 1/4 处夹杂物相同, 但氧化物颗粒较大。

参考文献

- 1 Rakoski F. 钢中的非金属夹杂物. 武钢技术, 1995, (6): 28
- 2 刘新华, 等. 钢中大型非金属夹杂物. 北京: 冶金工业出版社, 1991: 208~236
- 3 富平原. 中间罐对钢水中央夹杂去除能力的研究. 连铸, 1998, (6)
- 4 文光华, 唐萍, 等. 六流大方坯连铸中间包选型和控制装置研究. 钢铁钒钛, 2002, 23(2): 19

四流中间包水模优化实验

阮小江 李京社 王剑斌 谢翠红

(北京科技大学)

摘 要: 通过水力学模拟四流连铸中间包后发现,原设计的中间包在夹杂物的上浮及温度的均匀性方面还存在不足,不能很好地满足生产工艺要求。通过优化设计,提出了促进夹杂物上浮和均匀中间包内钢水温度的设计方案。

关键词: 连铸 中间包 水模

Water Modeling of the Four-Strand Tundish

Ruan Xiaojiang Li Jingshe Wang Jianbin Xie Cuihong

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: Water modeling of the four-strand caster tundish shows that the original design of the tundish can not meet the technical requirements for inclusion floatation and temperature homogenization. In present study, a propose to improve the inclusion floatation and temperature homogenization of molten steel is presented through an optimizing study by water modeling.

Keywords: continuous casting tundish water modeling

1 引言

连铸中间包内的控流元件(挡渣墙和挡渣堰等)的设置参数对中间包内非金属夹杂物的上浮及均匀钢水温度起着至关重要的作用。对于多流连铸中间包来说,各流出口温度及所含夹杂物的大小和数量会有很大的差异,从而给铸坯质量控制带来很大的困难。因此,寻找合理的中间包控流元件的设置参数,对多流连铸中间包来说具有特别重要的意义。

针对兴澄特钢公司四机四流连铸机T型中间包钢液分配不均,造成1流、4流钢液温度偏低的现象,对中间包进行了水力学模型研究,以求从钢包来的热钢液到中间包各出口分配均匀,平均停留时间基本保持一致,最大限度地提高钢液在中间包内的停留时间,促使非金属夹杂上浮排除,改善铸坯质量。

2 实验原理

2.1 相似准则

中间包内钢液的流动,是钢液在重力作用下从钢包水口流入中间包,然后从中间包水口流出。在这种情况下,一般可视为黏性不可压缩稳态流动。因此,系统只要满足几何相似、运动相似和动力学相似,就可以满足模型和原型的相似。而中间包内钢液流动与模型

中流体流动处于同一自模化区,所以只要保证模型和原型的 Fr 相等,就可以保证模型和原型的相似。

$$(Fr)_{\text{模型}} = (Fr)_{\text{原型}} = u_{\text{模型}}^2 / gL_{\text{模型}} = u_{\text{原型}}^2 / gL_{\text{原型}} \quad (1)$$

模型比例系数:

$$K = L_{\text{模型}} / L_{\text{原型}} \quad (2)$$

根据相似理论计算,流量比为:

$$Q_{\text{模型}} / Q_{\text{原型}} = K^{5/2} \quad (3)$$

其速度比为:

$$u_{\text{模型}} / u_{\text{原型}} = K^{1/2} \quad (4)$$

本实验选取模型比例系数 $K = 1/2.5$,则可根据实际流速确定实验中所对应水的流量。

2.2 混合模型分析

当流体稳定地流经反应器时,由于进出反应器的流体质量守恒,所以反应器内的流体总量恒定,但在某一时刻进入反应器的定量流体由于其各部分在反应器内所走的路径不同,因而到达反应器出口的时间各不相同,据此可以将反应器区分为活塞区、全混区和死区,如图1所示。

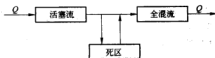


图1 混合模型示意图

活塞区:该区的流动是一种理想状态,它假设通过反应器的流体均沿同一方向,以相同的速度向前流动,在流动过程中没有流体的混返,所以流体在反应器中的停留时间都相同;全混区:在该区内,流体充分混合,成分、温度均匀且等于出口处的成分和温度;死区:该区内流体与周围区域不发生物质和能量的交换。

3 实验装置和实验方法

3.1 实验装置

本实验所使用的实验装置有有机玻璃钢包模型、有机玻璃中间包模型、示踪剂加入装置、钢包注流水口和中间包流股导向装置(挡渣墙、坝)、电导仪、计算机等,如图2所示。

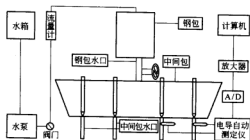


图2 水模型实验装置示意图

中间包模型内可放置坝和挡墙,用透明胶带粘牢。中间包四个出水口的流量由塞棒和阀门联合控制,液体通过长水口注入中间包长水口流量用阀门控制,其插入深度为100 mm。

3.2 实验方法

本实验主要采用“刺激—响应”实验技术。使当中间包液面保持在适当高度、流场稳定后,在入水口处一次性注入一定量的示踪剂——饱和KCl溶液,通过电导率仪按一定时间间隔测出各出水口示踪剂浓度所对应的电压的大小,并将信号放大、转换、输入计算机处理,做出RTD曲线,计算出各出水口的平均停留时间,给出各出水口处示踪剂浓度的响应时间。

4 实验内容与结果分析

4.1 原型中间包实验研究

测量在拉速为0.7 m/min、0.9 m/min、1.1 m/min,原型液面高度保持在725 mm,模型液面290 mm,模型钢包水口插入深度为100 mm下中间包内钢液的停留时间分布,得到中间包内钢液的平均停留时间和滞止时间,并由此计算出原型中间包的死区体积比例。

由实验结果表1和图3~图5可以看出,中间包原型在各个拉速下的滞止时间都很短,特别是2号、3号水口(中部水口),同时1号水口和2号水口(边部水口与中部水口)的滞止时间相差巨大,这表明1号水口和2号水口钢液的成分和温度差异将会很大,将会严重影响钢坯的质量和生产的顺行。从实验数据可以看出中间包原型钢液的死区比例都很大,中间包的有效容积没有很好的利用。中间包原型各水口的滞止时间随拉速变化不大,但死区比例随着拉速的增大而显著减小。因此,高拉速浇铸有利于减小中间包中钢液的死区比例。中间包原型中钢液的平均停留时间随着拉速的增大而减小,因此,拉速太高不利于夹杂物上浮。

表1 原型中间包不同拉速实验结果

| 拉速/m·min ⁻¹ | 0.7 | | 0.9 | | 1.1 | |
|------------------------|------|------|------|------|------|------|
| 水口 | 1号 | 2号 | 1号 | 2号 | 1号 | 2号 |
| 滞止时间/s | 45 | 17 | 45 | 15 | 46 | 18 |
| 平均停留时间/s | 291 | 244 | 279 | 244 | 264 | 239 |
| 理论平均停留时间/s | 804 | 804 | 626 | 626 | 512 | 512 |
| 死区比例/% | 63.8 | 69.7 | 55.4 | 61.0 | 48.4 | 53.3 |
| 临界液面深度/mm | 36 | | 46 | | 52 | |

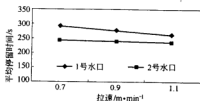


图3 平均停留时间与拉速的关系

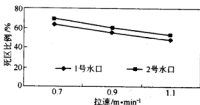


图4 死区比例与拉速的关系

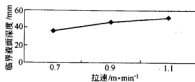


图5 临界液面深度与拉速的关系

续表 2

| 方案 | 水口 | 滞止时间/s | 平均停留时间/s | 理论平均停留时间/s | 死区比例/% |
|----|----|--------|----------|------------|--------|
| H | 1号 | 37 | 510 | 626 | 18.5 |
| | 2号 | 68 | 583 | 626 | 6.9 |
| | 均值 | 52.5 | 546.5 | | 12.7 |
| I | 1号 | 44 | 502 | 626 | 19.8 |
| | 2号 | 65 | 579 | 626 | 7.5 |
| J | 1号 | 48 | 380 | 626 | 39.3 |
| | 2号 | 24 | 412 | 626 | 34.2 |
| K | 1号 | 60 | 446 | 626 | 28.8 |
| | 2号 | 91 | 490 | 626 | 21.7 |

通过测量原型中间包不同拉速下的临界液面深度可以得出,中间包钢液的临界液面深度随着拉速的增大而增大,即拉速越大出现漩涡的液面深度越大,这样就要求大拉速连铸换包时的残钢量就大。

4.2 中间包优化方案实验

目前对于中间包内部结构优化尚无统一的理论指导,不同形状的中间包需要分别考虑。因此,根据以往的研究经验和参考目前国内外正在开发的挡墙结构,首先确定几种挡墙结构进行实验研究。在此基础上,对中间包内部挡墙结构进行进一步的优化。

一共进行了 11 组优化方案的实验,这些实验都是在中间包原型液面深度保持在 725 mm,拉速为 0.9 m/min,钢包水口插入深度为 270 mm 条件下进行的,实验结果如表 2 所示。

表 2 中间包不同内部结构实验测量结果

| 方案 | 水口 | 滞止时间/s | 平均停留时间/s | 理论平均停留时间/s | 死区比例/% |
|----|----|--------|----------|------------|--------|
| A | 1号 | 54 | 506 | 626 | 19.2 |
| | 2号 | 35 | 537 | 626 | 14.2 |
| B | 1号 | 51 | 457 | 626 | 27.0 |
| | 2号 | 26 | 458 | 626 | 26.8 |
| C | 1号 | 25 | 462 | 626 | 26.2 |
| | 2号 | 70 | 499 | 626 | 20.3 |
| D | 1号 | 47 | 533 | 626 | 14.9 |
| | 2号 | 62 | 583 | 626 | 6.9 |
| E | 1号 | 37 | 502 | 626 | 19.8 |
| | 2号 | 67 | 563 | 626 | 10.1 |
| F | 1号 | 42 | 514 | 626 | 17.9 |
| | 2号 | 70 | 605 | 626 | 3.4 |
| G | 1号 | 36 | 507 | 626 | 19.0 |
| | 2号 | 65 | 560 | 626 | 10.5 |

5 结论

(1) 原型中间包内的钢液流动从中心到两侧不均匀,中部水口和边部水口平均停留时间和滞止时间差距太大,导致中部水口和边部水口温降差异大,易造成水口结瘤;

(2) 原型中间包钢液的滞止时间太短,而死区较大,这些都不利于在中间包中去除钢中非金属夹杂物;

(3) 方案 K 是在方案 D 的基础上增加了冲击区挡墙,它起到了抑制湍流的作用,使得中间包内钢水的流速减小,这样滞止时间就增大,但平均停留时间变短了;

(4) 比较 11 组优化实验方案,方案 D 的滞止时间和平均停留时间都是最优的。

参考文献

- 唐继山,谢长川,于学斌,顾建新.六流连铸中间包的物理模拟.炼钢,2002,2:52~54
- 樊俊飞,张清刚,朱苗勇,雷洪,王文忠.六流 T 形连铸中间包内控流装置优化的水模研究.钢铁,1998,5:24~28
- 吕安.天铁炼钢厂四流中间包流场的水模实验及优化.天津冶金,2003,4:20~23

新钢板坯中间包采用控流槽的水模拟实验

夏文勇^{1,2} 赖朝彬² 刘建华¹ 彭世恒³

(1 北京科技大学 2 新余钢铁有限责任公司 3 钢铁研究总院)

摘 要: 中间包水模拟实验表明, 新型控流装置——控流槽显著改善了中间包流体流动特征参数和流动轨迹, 并且还具有防止卷吸气体的作用。

关键词: 板坯 中间包 控流槽

Water Modeling Experiments on the Application of Turbulence Inhibitor in the Tundish of Slab Casting in Xinyu Steel

Xia Wenying^{1,2} Lai Chaobin² Liu Jianhua¹ Peng Shiheng³

(1 University of Science and Technology Beijing 2 Xinyu Iron and Steel Co., Ltd.
3 Central Iron and Steel Research Institute)

Abstract: Results of water modeling experiments on tundish show that the flow characterization can be improved and the entrapment of air can be prevented by application of turbulence inhibitor.

Keywords: slab tundish turbulence inhibitor

1 引言

中间包冶金是一项特殊的炉外精炼技术, 是从钢的熔炼和精炼至制成固态连铸坯过程中保证获得优良钢质量的关键一环, 其主要功能之一是尽可能地去除夹杂物。中间包的控流装置大致可分为挡墙、挡坝、导流隔墙、过滤器四种。20 世纪 90 年代后期国外少数钢厂开始应用湍流控制器(以下简称控流槽), 其主要目的是减少钢水飞溅和降低钢水的湍流, 可减少二次氧化夹杂的数量。2004 年, 新钢与北京科技大学、北京钢铁研究总院合作在实验室对板坯中间包采用控流槽进行了水模拟实验, 为现场应用作准备。

2 实验的理论依据

水模拟实验的理论基础是相似原理, 即模型与原型中液体流动相似的基本条件是几何相似和动力相似。对于几何相似, 可采用任何比例, 根据国内外文献^[1~3]报道和实验实际条件, 模型(L_m)和原型(L_p)的几何相似比取 $L_m:L_p=0.5$ 。对于动力相似, 要求模型和原型中流体的雷诺数 Re 和傅鲁德数 Fr 分别相等。但同时满足模型和原型中的雷诺数和傅鲁德数相等相当困难, 考虑到在此实验条件下, 模型和原型中流体流动状态已处于第二自模化区。因此, 该系统的流动状态及流速分布与雷诺数 Re 无关, 只要保证与重力有

关的傅鲁德数 Fr 相等即可达到动力相似。

由 Fr 相等可以确定模型和原型中流体的速度、流量的关系。

由 $Fr_m = Fr_p$ 可得:

$$\text{长度} \quad L_m = \lambda L_p \quad (1)$$

$$\text{速度} \quad v_m = \lambda^{1/2} v_p \quad (2)$$

$$\text{流量} \quad Q_m = \lambda^{3/2} Q_p \quad (3)$$

式中 λ ——几何比例系数, 等于模型与原型的几何尺寸之比, 在本研究中取 0.5;

L ——几何尺寸;

v, Q ——分别为流速和流量;

m, p ——分别表示模型和原型的参数。

3 水模实验测试原理

当流体稳定流经反应器时, 由于反应器的质量守恒, 所以反应器的流体总量恒定。但在某一时刻进入反应器的定量流体, 由于各部分在反应器内所走的路径不同, 用组合模型可以解释为同时进入反应器的流体各部分分别进入反应器的活塞区、全混区和死区。

中间包的流动过程是由活塞区、死区、全混区构成的, 活塞区流动不利于夹杂物的上浮去除; 混合区有利于钢液成分和温度的均匀; 而死区相当于减少了中间包的有效容积。进入活塞区的流体最先到达反应器出口, 进入死区的则最后到达出口。虽然进入各区

的流量不同,但总体上表现为一定的概率分布,用概率函数表示,即可得到该反应器流体的停留时间分布,简称 RTD 曲线。它反应了反应器内实际的流动过程。RTD 的测定通常采用在入口处加入一定的浓度的脉冲信号,并在出口处测定出口浓度随时间变化,称为刺激—响应法。

在中间包的模型中,随着钢包注流注入一定剂量的示踪剂 NaCl 溶液,用刺激—响应实验法描绘浓度 C 和时间 t 的 RTD 曲线(图1),从而得出滞止时间 t_{min}

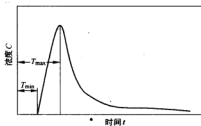


图1 理想 RTD 曲线

(进入反应器的流体微元的最短时间,也即从加入脉冲信号开始时间到反应器出口得到响应时的最短时间)、浓度达到最大的时间峰值时间 t_{max} 及计算得出流体平均停留时间 t_f 、死区体积 V_d 、活塞区体积 V_p 和混合区体积 V_m ,数学关系^[4,5]如下:

(1) 平均停留时间:

$$t_f = \frac{\int_0^{\infty} tE(t)dt}{\int_0^{\infty} E(t)dt} \quad (4)$$

式中 t_f ——流体平均停留时间;

t ——时间;

$E(t)$ ——浓度 C 和时间 t 的 RTD 曲线。

在计算平均停留时间时,公式给的是连续的曲线公式,但是在我们实际操作中和实验条件下,我们可以转化成有限个离散点代替,即:

$$t_f = \frac{\sum t_i E(t_i)}{\sum E(t_i)} \quad (5)$$

(2) 表现停留时间(理论停留时间):

$$\tau = \frac{V}{Q} \quad (6)$$

式中 V ——中间包容积;

Q ——进出反应器的流量。

(3) 活塞区体积分数:

$$V_p = \frac{\theta_{min} + \theta_{max}}{2} \quad (7)$$

(4) 死区体积分数:

$$V_d = 1 - \theta \quad (8)$$

(5) 全混区体积分数:

$$V_m = 1 - V_d - V_p \quad (9)$$

其中,无量纲时间表示为:

$$\theta_{min} = \frac{t_{min}}{\tau}$$

$$\theta_{max} = \frac{t_{max}}{\tau}$$

$$\theta = \frac{t}{\tau} \quad (10)$$

(6) 中间包的理论停留时间。通过测量可知中间包模型工作时水的体积为 $V_m = 0.559 \text{ m}^3$,在板坯断面为 $1.4 \text{ m} \times 0.21 \text{ m}$,拉速为 1.1 m/min 时,由式(3)和式

(6)可以算出理论停留时间为: $\tau = \frac{V}{Q} = 587 \text{ s}$ 。

4 水模型实验

4.1 实验方法

依据相似原理制作中间包水模型,用刺激—响应法进行本次实验,用脉冲注入法加入示踪剂。选用氯化钠的饱和水溶液和墨汁作为示踪剂;氯化钠饱和水溶液作为测电导率的电解质。当水模型中的流场达到稳定时,把准备好的示踪剂用脉冲加入方法从钢包注流中加入,通过测得在中间包水口处的电导率的变化情况,采集电导仪的输出电压曲线,以此来确定模型中水的 RTD 曲线,并由此来分析中间包内水流动的状况,通过调整控流方案,选用比较好的曲线作为优化推荐的中间包控流装置尺寸和布置。实验中,要在保持流量稳定的情况下,用很短的时间将氯化钠饱和水溶液示踪剂注入到钢包注流中,同时开始测定出口处电导率的变化。计算机将电导仪输出的电压信号(模拟信号)转换为数字信号并保存,随后即可根据数据绘制 RTD 曲线并进行分析、计算、比较。

安装控流槽,在钢包水口正下方制作一个 $400 \text{ mm} \times 400 \text{ mm} \times$ 深 40 mm 的凹槽,保证钢包水口的中心线与凹槽的中心线在一条线上。

4.2 实验装置

本实验的刺激响应实验装置如图2所示。整个实

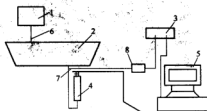


图2 实验装置示意图

1—钢包;2—中间包;3—数据收集卡;4—流量计;
5—计算机;6—钢包水口;7—电极;8—电导仪

验装置由有机玻璃钢包和中间包模型、示踪剂加入装置、摄影仪、钢包注流水口、中间包内控流槽、电导仪、计算机数据采集记录系统、集水箱和过滤网组成。

5 实验结果与分析

在中间包注流区安装控流槽可以改善中间包钢液

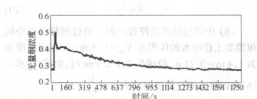


图3 无控流槽(WK0B0)中间包内水的 RTD 曲线

流动,下面有控流槽(YK0B0)与无控流槽(WK0B0)对比实验可以清楚地看出。

图3和图4分别为无控流槽和有控流槽中间包内水的 RTD 曲线,图5为两者的实验流场对比,表1为两种中间包结构水模实验数据处理结果。

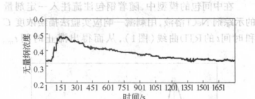


图4 有控流槽(YK0B0)中间包内水的 RTD 曲线

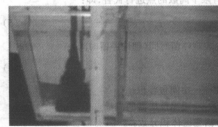
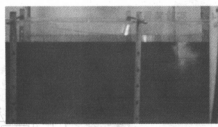
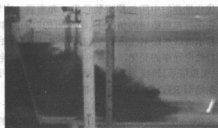


图5 中间包流场对比
(a) 无控流槽中间包流场 (b) 有控流槽中间包流场
(c) 无控流槽中间包流场 (d) 有控流槽中间包流场
(e) 无控流槽中间包流场 (f) 有控流槽中间包流场

表1 中间包流场对比实验结果
(1) 无控流槽中间包流场 (2) 有控流槽中间包流场
(3) 无控流槽中间包流场 (4) 有控流槽中间包流场
(5) 无控流槽中间包流场 (6) 有控流槽中间包流场
(7) 无控流槽中间包流场 (8) 有控流槽中间包流场
(9) 无控流槽中间包流场 (10) 有控流槽中间包流场

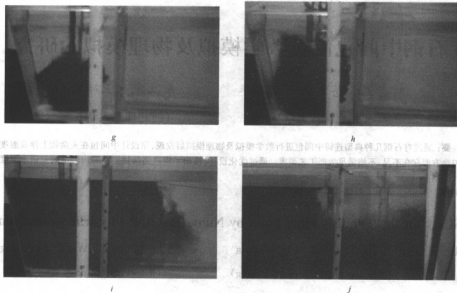


图5 有无控流槽无挡墙中间包内流场变化对比

a~d分别为无控流槽无挡墙中间包内流场在0.5s,1s,3s,10s,78s时的流场形式;
f~j分别为有控流槽无挡墙中间包内流场在0.5s,1s,3s,10s,78s时的流场形式

表1 两种不同中间包结构水模实验数据处理结果

| 名称 | 平均停留时间 t_p/s | 理论平均停留 时间 τ/s | 滞止时间 t_{st}/s | 达到峰值时间 t_{max}/s | 死区体积 分数 V_d | 活塞区体积 分数 V_p | 全混区体积 分数 V_m |
|-------|-------------------|-----------------------|--------------------|-----------------------|------------------|-------------------|-------------------|
| YK0B0 | 490 | 587 | 61 | 141.0 | 0.165 | 0.172 | 0.663 |
| WK0B0 | 392 | 587 | 27 | 45.0 | 0.332 | 0.061 | 0.607 |

观察中间包内示踪迹的流动,可以看出,安装控流槽后,示踪迹进入中间包后,不再沿着中间包底向水口流动,而是受到控流槽作用先向上流动,然后再向水口处缓慢流动。从RTD曲线中可以明显看出无控流槽时,滞止时间很短,很快达到峰值,实验数据处理结果也反映了这些,无控流槽时滞止时间只有27s,达到峰值时间仅为45s,而有控流槽时,滞止时间大大延长到141s,达到峰值时也推迟到141s,且死区体积也从33.2%减少到16.5%。因此,控流槽改善中间包内流场的作用明显。

6 结论

- (1) 中间包采用控流槽,能明显地改善其流体流动特征参数。
- (2) 控流槽能改善中间包内流体流动轨迹,即流

体流动路线迂回延长并靠近液体表面流动,有利于夹杂物的上浮。

参考文献

- 1 朱苗勇,连铸中间包内钢液流动与传热耦合过程的计算机模拟,金属学报,1997,33(9):833
- 2 He Youduo, Yogeshwar Sahai, The effect of tundish wall inclination on the fluid flow and mixing: A modeling study. Metallurgical Transactions, 1987, 18B(1):81~92
- 3 Singh S, Koria S C. Physical modeling of steel flow in continuous casting tundish. Ironmaking and Steelmaking, 1993, (3):221~229
- 4 樊俊飞,朱苗勇,等.六流T形连铸中间包内控流装置优化的水模型研究.钢铁,1998,(5):34
- 5 Dipak Mazumder, Roderick L L Guthrie. The physical and mathematical modeling of continuous casting tundish systems. ISIJ, 1999, 39(6):530

中间包内流场,提高其质量,降低其成本,从而提高其竞争力。

石钢中间包流场数学模拟及物理模拟的研究

刘志国 苍大强 刘卫华

朱立光 王硕明

(北京科技大学)

(河北理工大学)

摘 要:通过对石钢几种典型连铸中间包进行数学模拟及物理模拟后发现,原设计中间包在夹杂物上浮及温度场均匀性方面存在不足,不能满足生产工艺要求。通过优化设计,提出了促进夹杂物上浮和均匀中间包钢水温度的设计方案。

关键词:中间包 流场 数值模拟 物理模拟

Study on the Tundish Flow Field by Numerical and Physical Simulation

Liu Zhiguo Cang Daqiang Liu Weihua

Zhu Liguang Wang Shuoming

(University of Science and Technology Beijing)

(Hebei Polytechnic of University)

Abstract: The numerical and physical simulation of the continuous casting tundish show the original design can not satisfy the technical needs for inclusion floatation and temperature homogenization. In the study, a proposal to improve the inclusion floatation and temperature homogenization of molten steel is presented through the optimizing study by numerical and physical simulation.

Keywords: tundish flow field numerical simulation physical simulation

1 引言

随着现代工业对特殊钢、高质量钢的需求不断扩大,以及连续铸钢技术的迅速发展,连铸过程对钢液的温度和成分有了更高的要求。这使冶金工作者逐渐认识到中间包并不仅仅是一个降压、稳压、保持连铸工艺稳定的中间容器,同时还起着均匀温度、均匀成分、排除夹杂物、净化钢液的重要冶金作用。近年来,多数企业把中间包作为提高钢液纯净度的有效手段,在原有中间包内设置了形式不一的挡墙,试图改善钢液流动状态,促进夹杂物上浮。但由于中间包内型及挡渣墙的形式不尽合理,中间包的净化钢液功效较低或作用甚微。以石钢为例,在采集的实验数据里,经常出现了中间包前后试样含氧量增加,表明了其促进夹杂物上浮的作用很微弱^[1,2]。

但是,传统上都是采用的基于相似理论指导下的实验研究和近似模型理论计算,与实际误差较大,不能对现场起到理论指导作用。

石钢的连铸中间包是一个典型的对称多流中间包,由于生产需要对钢液质量要求较高,中间包内型是一个规则对称的多边形,挡渣墙则采用标准环形挡渣墙。由于中间包的设计不太合理,没有较好的处理死区及贯穿流的问题。

以前许多冶金工作者也对中间包进行了各种形式的研究,Dr. C. J. Dobson 等研究了中间包设置挡墙、坝后的流场;贺友多和 Y. Sahai 也建立了一个表示中间包内流动的混合模型;朱本立等还采用 SIMPLER 法,对双流板坯连铸中间包内设置挡墙进行了三维数值模拟。但对中间包内的挡渣墙形式、水口多少以及分布形式、角度的研究并不多见,并且都没有对速度场、压力场以及中间包内型进行综合的研究^[3-5]。

本文采用英国 CHAM 公司开发的大型虚拟现实软件 PHOENICS,通过用软件建模、求解和分析,来确定中间包挡渣墙和低坝的位置、高低,最终求解出不同的流场分布。并基于相似理论建立中间包钢液流场的物理模型用于验证分析确定最佳流场,综合研究了中间包流场的合理性,最终提出中间包结构及流场优化的技术方案。

2 实验原理及方法

考虑到实际问题的影响,为方便起见,做如下假设:内型材料均匀一致;钢液为不可压缩的理想流体。

2.1 相似准则

在中间包系统中,流体的流动主要是重力和惯性力起主导作用的湍流流动,在重力引起的流动中,不能

忽视液体表面张力的作用,则必须要求模型与实物系统的 Fr 和 We 分别同时相等:

$$(Fr) = (Fr)', \left(\frac{v^2}{gl} \right) = \left(\frac{v'^2}{gl'} \right) \quad (1)$$

$$(We) = (We)', \left(\frac{\rho v^2 l}{\sigma} \right) = \left(\frac{\rho' v'^2 l'}{\sigma'} \right) \quad (2)$$

$$\lambda_L = \sqrt{\frac{\sigma \rho}{\rho' \sigma'}} = \sqrt{\frac{73 \times 7000}{1500 \times 1000}} = 1.07 \quad (3)$$

也就是说,要保证 Fr 和 We 同时得到满足,模型尺寸应和实物尺寸近似,为了保持物理模拟的准确性,在本课题中,物理模型采取 1.07:1 的比例。

2.2 优化方法

为了设计出较理想的中间包,使其各流的流动特征趋于一致,钢水在中间包内的滞流减少,夹杂物更易上浮和排除,各处钢水温度均匀,提出多流连铸中间包以下几点优化设计方法:减少近流和远流的响应时间差;延长钢液平均停留时间;减少各处钢液停留时间与钢液平均停留时间的差值;增大平均活塞流区域所占体积分数比。

2.3 试验步骤

为了达到准确的模拟结果,得到理想的优化结果,采取以下实验步骤:

(1) 建立水模型,观察水的流动状态;

(2) 利用 PHOENICS 商用 CFD 计算程序建立模拟上述水模型的数学模型,根据结果判定 PHOENICS 计算程序用于模拟流体的准确性和精确性;

(3) 在上述结论成立的前提下,建立钢液的数学模型,比较所模拟结果与以水模型为基础的模拟结果,用于判断利用水模型模拟钢液的相似性和可比性;

(4) 验证水模型和 PHOENICS 计算程序计算后,分别模拟待优化中间包的钢液流动,综合分析模拟结果,最终确定优化方案。

3 数学模型

钢液在中间包内的流动处于第二自模化区 ($Re > 5000$) 的黏性流,即可视为等温稳态不可压缩流动,采用 Navier-Stokes 方程、 $k-\epsilon$ 双方程建立数学模型。

3.1 计算过程中应用的基本方程^[6,7]

石钢中间包钢液的流动为三维稳态流动,钢液为不可压缩流体,忽略表面涂层影响。

速度分解定理与本构方程为:

$$u = u_i + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \delta x_j = u_i + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \delta x_j + \frac{1}{2} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} - \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \delta x_j = u_i + \epsilon_{ij} \partial x_j + \omega_{ij} \partial x_j \quad (4)$$

黏性流体的动量方程为:

$$\rho \frac{du_i}{dt} = \sum_j F_j \quad (5)$$

浓度常用的定义有两种:一种为质量浓度 ρ , 其单位是 kg/m^3 ; 另一种为摩尔浓度 C , 单位是 kmol/m^3 。若混合物由 n 种组元构成, 则以混合物的质量浓度表示的传质方程为:

$$\rho = \sum_{i=1}^n \rho_i \quad (6)$$

式中 ρ_i ——组元的质量浓度。

$k-\epsilon$ 双方程模型中 5 个常数采用 Launder 和 Spalding 的推荐值, 连续性方程在直角坐标系中的分量形式为:

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = 0 \quad (7)$$

3.2 边界条件的确定

连铸中间包是一个对称形状, 我们选计算区域为整个中间包钢液流动的空间。中间包长轴方向定位为 x 方向, 短轴定为 y 方向, 高度定为 z 方向。当采用环形挡渣墙和其他各种形式挡渣墙以及不同水口时, 各个方向上的网格点数都取 $252 \times 86 \times 48$ 不变。边界条件为:

(1) 自由表面上, 液体直接与气体接触, 不与固体表面接触, 表面切应力很小, 可以忽略不计。对于平行于自由表面的速度分量和其他标量 (如 k, ϵ) 的梯度可设为零, 垂直于自由表面的速度分量设为零;

(2) 固体表面上, 对速度、压力使用无滑移边界条件, 对 k, ϵ 设为零;

(3) 入口的速度垂直于所在的面, 视为稳定的一维流动。入口速度由入口的流量和入口的面积入口直径算出, 并假定入口截面上速度分布都相同;

(4) 出口视为稳定的一维流动, 出口的速度由总的质量平衡式求出;

(5) 近壁区域, 在离壁附近网格点上, 平行于壁面的速度和湍动能 (k, ϵ) 使用对数函数。

3.3 数值求解

本模型采用 PHOENICS 内置求解器求解, 采用非均匀网格划分, 在水口和孔洞区域的网格进行局部加密处理。并采用了单个网格内不完全固体的判定, 使得计算数据更加精确。求解程序在 P4 2.0 GHz 微型计算机上运行 42 h 得出最终结果。

4 物理模型^[9]

在模型试验中, 用水模拟钢液。因为水便宜, 且水的运动黏度与液体钢液可比较 (见表 1)。

在水模型实验中, 加入与水密度大致相同的塑料粒子、铝粉, 以显示流线轨迹。并通过观察法和激光测

速法观察容器内液体流动状态、涡流程度、测定平均停留时间和流动速度等。

表1 钢液和水模型系统比较

| 准 数 | 钢液系统 | 水 模 型 |
|-------|------|-------|
| Re | 1 | 1.1 |
| Fr | 1 | 1.0 |
| We | 1 | 3.1 |
| Mor | 1 | 44.0 |
| Fr | 1 | 7.0 |

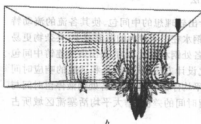
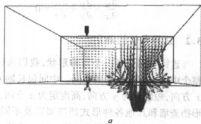


图1 原设计(a)与优化后(b)中间包 yz 切面上中心水口中心处速度矢量图

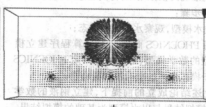
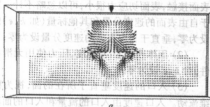


图2 原设计(a)与优化后(b)中间包 xy 切面上水口中心处速度矢量图

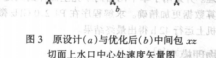
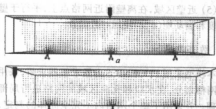


图3 原设计(a)与优化后(b)中间包 xz 切面上水口中心处速度矢量图

5.2 中间包结构的优化与分析

通过对以上分析提出以下中间包改进的方法:挡

5 结果讨论(图1~图3)

5.1 原中间包模拟与分析

首先,发现中间包有以下结构缺陷:挡渣墙孔洞的角度过大,使得中间包受孔洞侵蚀程度影响很大;挡渣墙孔洞位置过高,使得钢液的流动对液面搅动很大。

另外,根据数学模型和物理模型的模拟结果得出现场所使用的中间包的流场具有以下缺陷:液面不稳定;贯穿流比较明显;上层钢液太活跃;下层钢液接近死区;钢液平均停留时间短。

墙的孔洞下移;采用无倾角孔洞;挡渣墙外侧加坝。

根据以上模拟结果,确定了双墙形式的中间包内型,结合物理模型分析流场使优化后的中间包的流场具有以下特点:

(1) 上层钢液流动比较平缓,有利于保持钢液液面稳定,有利于夹杂物的吸收,也减少渣子的二次卷入。下层钢液较活跃,有利于均匀钢液成分以及温度,大大减少死区,并且不会对液面造成较大影响;

(2) 中间包前部钢液流动比较平缓,有利于夹杂物的上浮,并且避免钢水成分和温度的波动。而流速较快的区域集中在挡墙内部区域和坝与挡墙间的区域,有效地避免贯穿流的产生与发展;

(3) 钢液在流过坝时有明显的上冲趋势,并且钢液在靠近包壁的区域也有较明显的上冲趋势,有利于钢液中夹杂物的上浮和吸收。

6 结论

本文利用 PHOENICS 大型 CFD 商用软件建立数学模型并根据相似理论采用 1.07:1 建立物理模型,对石家庄钢铁公司所设计的方坯连铸中间包进行模拟后得出以下结论:

(1) 证明了 PHOENICS 在冶金流体模拟过程中具有较强的正确性和准确性,也证明了利用水模型模拟钢液流动的相似性和可比性。

(2) 得出了中间包最低浇铸液面的高度随着中间包内型、容积的变化范围是 350~420 mm。

(3) 通过对数学模拟、物理模拟结果进行综合分析表明,利用双挡墙形式对中间包进行优化后,可以达到较好的冶金效果,有效地减少夹杂物含量,降低钢坯含

氧量,使整个工艺操作比较平稳,显著提高了铸坯质量。

参考文献

- 1 朱立光,王钢明,等.现代连铸工艺与实践.石家庄:河北科学技术出版社,2000
- 2 赵兴武.国外板坯高速连铸技术.钢铁钒钛,1996,(2):42~49
- 3 Sahai Y, Ahuja R. Steel flow and mixing of melt in steelmaking tundishes[J]. Ironmaking and Steelmaking, 1986, 13(5):241~247
- 4 Lowry M L, et al. Steelmaking Conference Proceedings, 1991:505~511
- 5 Chan Durshekhur Dande, Yogeshwar Sahai. ISIJ International, 1996, (6):681~689
- 6 王建军,孙东,等.六流小方坯中间包内型优化数模研究.炼钢, 1995
- 7 Spalding D B. PHOENICS Manual TR200. London: CHAM Ltd, 1984

大方坯连铸结晶器内钢水的冲击深度与液面波动

王维维¹ 张家泉¹ 董进明² 陈素琼²

(1 北京科技大学 2 建龙钢铁控股有限公司)

摘要: 基于湍流与多相流的耦合模型, 计算分析了拉速和直通型水口不同内径对钢水注流冲击深度和自由液面形状与波高的影响。结果表明, 钢水在结晶器内的冲击深度随着拉速的增加或水口内径的减小而增加, 提高拉速所产生的钢水冲击深度增加问题可以通过适当增大水口内径来解决。随着拉速增加, 结晶器内的液面波高值也相应增大。但对于当前断面尺寸的大方坯, 拉速或水口内径在一定范围内变化时, 液面波高的变化并不显著。

关键词: 大方坯结晶器 液面波动 冲击深度

Jet Length and Free Surface Fluctuation in Mould for Bloom Casting

Wang Weiwei¹ Zhang Jiaquan¹ Dong Jinming² Chen Suqiong²

(1 University of Science and Technology Beijing 2 Jianlong Iron and Steel Group)

Abstract: based on coupled models for turbulence and multiphase flow description, the influence of casting speed and the inner diameter of SEN with a straight port on the jet length and free surface fluctuation has been calculated. It is shown that the jet length increases with the increasing casting speed and decreasing port diameter, the larger jet length due to higher casting speed could be held back by increasing the SEN port diameter proportionally. The height of free surface waveness scales with casting speed and the decreasing port diameter, but in a quite limited way for the present size of bloom.

Keywords: mould for bloom casting free surface fluctuation jet length

1 引言

连铸过程中, 浇铸工艺对结晶器内钢水流动状态的影响至关重要。随着连铸的高效化发展, 优化浇铸工艺、控制结晶器液面稳定性和注流冲击深度对提高结晶器的冶金功能, 如防止卷渣、提高铸坯表面质量、促进钢水中夹杂物的最后上浮等有重要意义^[1,2]。作者针对某厂大方坯连铸高效化发展的需要, 基于计算流体动力学软件 Fluent 6.2 的多相流模型, 通过湍流与多相流的耦合计算, 对浇铸工艺与结晶器内自由液面波动及钢水流动行为的相关性进行了系统的研究。本文重点计算分析拉速和直通型水口不同内径对钢水注流冲击深度和自由液面形状与波高的影响。

2 结晶器内流场和液面波动的数学模型

2.1 模型假设

实际结晶器内钢液的流动涉及十分复杂的多物理场耦合过程。讨论浇铸工艺对冲击深度和自由液面波动的影响, 可以做以下合理的简化和假设:

- (1) 结晶器内钢液流动为黏性不可压缩流动;
- (2) 忽略结晶器内传热与凝固坯壳对流动的影响;
- (3) 结晶器内钢液按均相介质处理;
- (4) 不考虑结晶器振动对流场的影响;
- (5) 计算边界为无滑移边界, 即速度为 0, 且 $k = 0, \epsilon = 0$ 。
- (6) 忽略结晶器弧度对流场的影响。

2.2 基本方程

结晶器内钢液流动为湍流行为, 采用 $k-\epsilon$ 方程加以描述。此外, 结晶器内的钢水自由液面是没有互相穿插的多相流流动行为, 在计算过程中选用 Fluent 6.2 的 VOF 模型加以描述。具体方程如下:

- (1) 质量守恒方程:

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} + \frac{\partial (\rho u_i)}{\partial x_i} = 0 \quad (1)$$

- (2) 动量方程:

$$\frac{\partial (\rho u_i)}{\partial t} + \frac{\partial (\rho u_i u_j)}{\partial x_j} = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_j} \left(\mu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} + \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \right) + \rho g_i \quad (2)$$

(3) $k-\epsilon$ 方程:

湍动能方程:

$$\rho \left(\frac{\partial k}{\partial t} + u_i \frac{\partial k}{\partial x_i} \right) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\mu_t}{\sigma_k} \frac{\partial k}{\partial x_i} \right) + G - \rho \epsilon \quad (3)$$

湍动能耗散方程:

$$\rho \left(\frac{\partial \epsilon}{\partial t} + u_i \frac{\partial \epsilon}{\partial x_i} \right) = \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\frac{\mu_t}{\sigma_\epsilon} \frac{\partial \epsilon}{\partial x_i} \right) + C_1 \frac{\epsilon}{k} G - C_2 \frac{\epsilon^2}{k \rho} \quad (4)$$

$$\mu_t = \mu + \mu_r = \mu + \rho C_\mu \frac{k^2}{\epsilon} \quad (5)$$

式中, G 为湍流脉动能的产生, 表达式为:

$$G = \mu_t \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \left(\frac{\partial u_j}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_j} \right) \quad (6)$$

ϵ 为湍流脉动能的耗散率, 其表达式为:

$$\epsilon = -\nu \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_j} \frac{\partial u_j}{\partial x_i} \right) \quad (7)$$

$u_i (i=1, 2, 3)$ ——分别为三坐标轴 x, y, z 方向上的速度 (u_x, u_y, u_z);

式中系数按 Launder 和 Spalding 所推荐的数据取:

$$C_1 = 1.45, C_2 = 1.92, C_\mu = 0.09, \sigma_k = 1.0, \sigma_\epsilon = 1.3$$

(4) VOF 模型方程。在每个控制容积内, 所有相的容积比率和为 1。在体积单元中, 如果第 q 相流体的容积比率记为 $\alpha_q^{[3,4]}$, 则有:

体积比率方程:

$$\frac{\partial \alpha_q}{\partial t} + \mathbf{v} \cdot \nabla \alpha_q = \frac{S_q}{\rho_q} \quad (8)$$

$$\sum_{q=1}^n \alpha_q = 1 \quad (9)$$

属性方程:

对 n 相系统, 容积比率平均密度采用如下形式:

$$\rho = \sum \alpha_q \rho_q \quad (10)$$

其他属性的计算方式同上。

此外, Fluent 算法中, 使用几何重建方案来描述相界面的形态。

2.3 计算域与边界条件

以 $280 \text{ mm} \times 325 \text{ mm}$ 大方坯实际结晶器断面尺寸为研究对象和建模依据。结晶器长度为 850 mm , 水口插入深度取生产中给定的 100 mm , 当前使用内径为 20 mm 。模型中忽略结晶器弧度对液流的影响, 可取四分之一的结晶器为研究对象。为了获得充分发展的液场以利于计算的收敛, 计算域高度取结晶器长度的两倍。以计算域中心点为坐标原点, 上部为 z 轴正方向, $x=0$ 为窄面, $y=0$ 为宽面。此外, 以往不考虑自由液面波动的模型中常将弯月面设为壁面或对称面。本研究采用多相流的 VOF 模型来分析实际不可避免的自由液面波动问题, 模型边界条件设定如下:

- (1) 上表面入口边界: 入口物质为空气, 为压力入口。
- (2) 中心注流入口边界: 入口物质为钢液, 为速度

入口, 其速度可由拉坯速度根据流量守恒计算。

(3) 出口边界: 出口物质为钢液, 也为速度出口, 只是速度方向为负方向, 大小为拉坯速度。

(4) 壁面边界: 无滑移壁面, 在壁面附近的黏性边界层中, 湍流计算采用低雷诺数的 $k-\epsilon$ 模型。

(5) 对称面边界: 速度及其他变量的法向导数为零。

(6) 各相的初始化: 定义距结晶器顶部 100 mm 的截面以下均为钢液, 钢液以上取保护渣层厚为 10 mm , 上方为空气层。

3 结果与讨论

3.1 拉速对钢水冲击深度的影响

考察不同拉速下结晶器内钢水的冲击深度。图 1 为不同拉速下沿结晶器中心线方向钢水的速度变化, 当拉速为 0.5 m/min 时, 在结晶器下部约 450 mm 处中心线上的钢水流速衰减至接近铸坯拉速; 当拉速为 0.8 m/min 时, 在结晶器下部约 500 mm 处中心线上的速度接近于拉速; 当拉速为 1.0 m/min 时, 在结晶器下部约 550 mm 处中心线上的速度接近于拉速; 当拉速为 1.2 m/min 时, 在结晶器下部约 600 mm 处中心线上的速度接近于拉速。可见, 随着拉速的增加, 结晶器中心线处的钢水速度达到拉速的位置有所下降, 即钢液在结晶器内的冲击深度增大, 其中拉速增大 0.2 m/min , 钢液在结晶器内的冲击深度增大约 50 mm 。

钢液冲击深度的增加不利于夹杂物的有效上浮。为此, 在同一拉速和插入深度下, 进一步计算分析了浸入式水口不同内径对钢液冲击深度的影响。结果表明: 以拉速 0.8 m/min 为例, 水口半径为 25 mm 、 20 mm 、 15 mm 和 10 mm 时, 中心线上钢水流速的衰减至拉坯速度的深度分别约为 400 mm 、 450 mm 、 500 mm 和 600 mm 。可见, 随着水口直径的减小, 注流冲击深度增加。

上述可见, 提高拉速所产生的钢水冲击深度增加问题可以通过适当增大水口内径来解决。

3.2 拉速对结晶器内液面波动影响

图 2 为不同拉速下结晶器内自由液面的波动情况, 横坐标为距离结晶器中心线的距离, 纵坐标为以结晶器下口为基点的液面位置。其中分别提取了自壁面至中心方向不同纵截面位置 ($y=0 \sim 140 \text{ mm}$) 自由液面的稳定液面位置。可见, 当拉速为 1.2 m/min 、 1.0 m/min 、 0.8 m/min 、 0.5 m/min 时, 液面稳定时期的液面波高值分别约为 7.0 mm 、 6.6 mm 、 6.3 mm 和 6.1 mm 。可见, 随着拉速的减小, 结晶器内的液面波高值也相应减小。但对于当前断面尺寸的大方坯, 拉速在一定范围内变化时, 液面波高随拉速的变化并不显著。

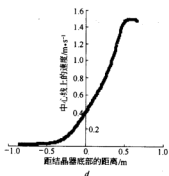
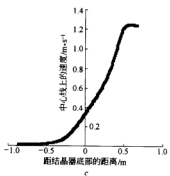
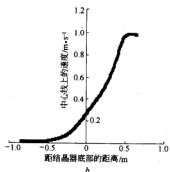
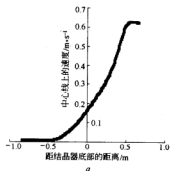


图1 不同拉速下结晶器中心线上钢水注流速度的衰减曲线
a—0.5 m/min; b—0.8 m/min; c—1.0 m/min; d—1.2 m/min

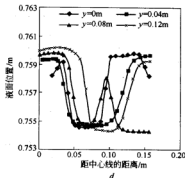
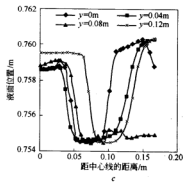
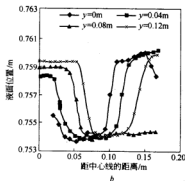
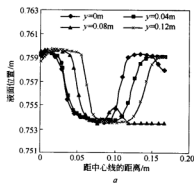


图2 不同拉速下结晶器内自由液面的位置
a—1.2 m/min; b—1.0 m/min
c—0.8 m/min; d—0.5 m/min

进一步计算了不同水口内径对结晶器自由液面波动的影响。结果表明,拉速一定(0.8 m/min),水口半径分别为25 mm、20 mm、15 mm和10 mm时,结晶器自

由液面的波高分别为3.6 mm、4 mm、3.8 mm和3.4 mm,如图3所示。可见,自由液面波动随着水口内径的减小基本呈下降趋势,但变化也不明显。

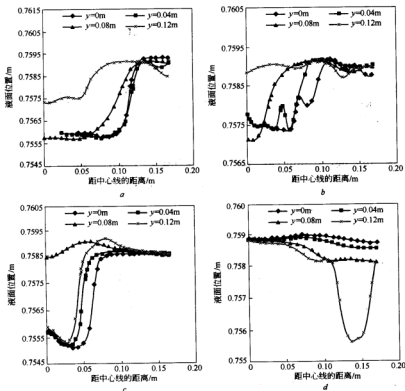


图3 不同水口半径下结晶器内自由液面位置
a— $r=25$ mm; b— $r=20$ mm; c— $r=15$ mm; d— $r=10$ mm

4 结论

基于湍流与多相流的耦合模型,计算分析了拉速和直通型水口不同内径对钢水注流冲击深度和自由液面形状与波高的影响。结果表明,钢水在结晶器内的冲击深度随着拉速的增加或水口内径的减小而增加,提高拉速所产生的钢水冲击深度增加问题可以通过适当增大水口内径来解决。随着拉速增加,结晶器内的液面波高值也相应增大。但对于当前断面尺寸的大方坯,拉速或水口内径在一定范围内变化时,液面波高的变化并不显著。

参考文献

- 1 李伟,沈巧珍,等. 方坯连铸结晶器浸入式水口结构类型的研究. 钢铁研究, 2004, 5: 24~27
- 2 文光华,唐祥,等. 大方坯连铸结晶器浸入式水口结构类型研究. 钢铁钒钛, 2002, 3(23): 21~24
- 3 Anagnostopoulos J, Bergeles G. Three-dimensional modeling of the flow and the interface surface in a continuous casting mold model. Metallurgical and Materials Transactions B., 1999, 30B: 1095~1105
- 4 Paneras G A, Theodorakakos A, Bergeles G. Numerical investigation of the free surface in a continuous steel casting mold model. Metallurgical and Materials Transactions B., 1998, 29B: 1117~1126

旋流水口对结晶器流场影响的数值模拟

陈艳燕 范玉妹 张炯明

(北京科技大学)

摘要: 利用商业软件 CFX5.7 计算了装有旋流水口的结晶器内钢液流动情况。结果表明,旋流水口能够使钢液产生旋转,从而降低水口出口的速度,并且能够促进结晶器上部的温度扩散,但不会引起旋流卷渣,也没有显著地加剧弯月面的液面波动。

关键词: 旋流水口 结晶器 数值模拟

Numerical Simulation on Fluid Flow in Continuous Caster Mold with Swirling Nozzle

Chen Yanyan Fan Yumei Zhang Jiongming

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: By using the commercial code CFX5.7, numerical simulation was adopted to calculate the fluid flow in continuous caster mold with swirling nozzle. The results indicated that swirling nozzle could bring in swirling in the fluid flow, reduce the velocity of the outlet and quicken the temperature diffusion in the top of the mold. It also indicated that swirling nozzle would not result in swirling entrapment or pricking up the fluctuation of the liquid meniscus.

Keywords: swirling nozzle mold numerical simulation

1 引言

一般而言,钢液从中间包流入结晶器是通过倒 Y 形浸入式水口来完成的。但是在高速连铸的情况下,钢液从两个出口流出时会产生周期性的波动或脉动现象,这将会导致结晶器内的钢液面产生波动,使气泡被捕获、保护渣卷入钢液中,致使铸坯产生针孔等质量缺陷^[1~3]。

旋流水口是大阪大学和日本技术研究院为了改进水口结构而进行合作研究的成果,它是在普通的浸入式水口内部安装了特殊设计的螺旋形叶片——旋流器,如图 1 所示。相关研究以及工业应用表明,与传统水口相比,旋流水口使钢液发生旋流,产生离心力,这使水口两侧出口的钢液均匀分布,能使得成品钢的缺陷比例减少四分之一,而拉速则提高了 30%^[4~6]。

然而,这项新的技术在我国还没有相关的研究,在实际生产中旋流水口的几何尺寸也尚未公开。本文正是在这样的背景之下,采用数值模拟的方法来研究旋流水口对结晶器内钢液流动的影响。通过建立合理的数学模型对装有旋流水口的结晶器流场进行模拟研究,为旋流水口在我国的工业应用提供理论依据。

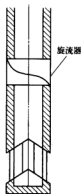


图 1 旋流水口机械装置

2 数学模型的建立

2.1 基本假设

由于钢液在结晶器内的流动是一个非常复杂的过程,它不仅仅是一个单纯的物理过程,还伴随着一些化学反应。另外,在结晶器内凝固壳的生成、夹杂物的上

浮以及保护渣的卷入等都对流动有着一定的影响,要把所有因素都考虑进去是不现实的,也是不可能的。

因此,为了计算的可能性以及针对研究的重点内容,在不影响计算结果的前提下,本文对结晶器内的流动做如下的假设:

- (1) 结晶器内钢液的流动为稳态黏性不可压缩流动;
- (2) 将结晶器上表面设置为自由面;
- (3) 不考虑结晶器内凝固壳的存在;
- (4) 不考虑结晶器内的化学反应;
- (5) 忽略结晶器振动及锥度等因素的影响。

2.2 控制方程

式(1)~式(4)以及式(7)是描述装有旋流水口的结晶器内钢液流动状态的控制方程。式中, u_i ($i=1, 2, 3$) 分别为 3 坐标轴 x, y, z 方向上的速度 (u, v, w), k 为湍动能, ϵ 为湍动能耗散。

质量守恒方程为:

$$\frac{\partial u_i}{\partial x_i} = 0 \quad (1)$$

动量守恒方程为:

$$\rho \frac{\partial (u_i \mu_i)}{\partial x_i} = -\frac{\partial p}{\partial x_i} + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\mu_e \frac{\partial u_i}{\partial x_i} \right) + \frac{\partial}{\partial x_i} \left(\mu_e \frac{\partial u_i}{\partial x_i} \right) + \rho g_i \quad (2)$$

湍动能方程为:

$$\rho \frac{\partial (u_i k)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\left(\mu_e + \frac{\mu_i}{\sigma_k} \right) \frac{\partial k}{\partial x_i} \right] + G - \rho \epsilon \quad (3)$$

湍动能耗散方程为:

$$\rho \frac{\partial (u_i \epsilon)}{\partial x_i} = \frac{\partial}{\partial x_i} \left[\left(\mu_e + \frac{\mu_i}{\sigma_\epsilon} \right) \frac{\partial \epsilon}{\partial x_i} \right] + C_1 \frac{\epsilon}{k} G - C_2 \frac{\epsilon^2}{k} \rho \quad (4)$$

其中:

$$G = \mu_i \frac{\partial u_i}{\partial x_i} \left(\frac{\partial u_i}{\partial x_i} + \frac{\partial u_i}{\partial x_i} \right) \quad (5)$$

$$\mu_e = \mu_e^* + \mu_i = \mu + C_\mu \rho \frac{k^2}{\epsilon} \quad (6)$$

式中,系数按 Launder 和 Spalding 所推荐的数据^[9],取 $C_\mu = 0.09$, $C_1 = 1.43$, $C_2 = 1.92$, $\sigma_k = 1.0$, $\sigma_\epsilon = 1.0$ 。

能量守恒方程为:

$$\rho_a u \frac{\partial T}{\partial x} + \rho_a v \frac{\partial T}{\partial y} + \rho_a w \frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) \quad (7)$$

考虑到温度对液场的影响,在计算液场及温度场时,流体的密度取为:

$$\rho_n = \rho [1 - \beta(T - T_{ref})] \quad (8)$$

式中 ρ ——钢液的密度, kg/m^3 ;

β ——钢液的热膨胀系数;

T ——钢液的温度, $^\circ\text{C}$;

T_{ref} ——钢液的参考温度, $^\circ\text{C}$;

ρ_n ——考虑到热浮力后钢液的密度, kg/m^3 。

2.3 边界条件

边界条件为:

- (1) 在结晶器水口入口处,根据水口上部某一横截面钢水流入量与所选择结晶器计算区域的底部钢水流出量相等,即可由拉坯速度来确定入口垂直方向的速度,而入口处的湍动能为速度的函数,湍动能耗散为湍动能的函数。

- (2) 在结晶器液面、结晶器出口处和对称面上,各物理量法线方向上的微商为零。

- (3) 在结晶器壁面上,垂直于壁面的速度分量为零;平行于壁面的速度、压力及 k, ϵ 的微商都等于零;与壁面相邻的节点上,平行于壁面的速度分量以及 k, ϵ 由壁面函数法确定^[10]。对于壁面的热流量,采用:

$$q_w = \frac{\rho C_p (T - T_{ref}) (C_p)^{1/4} k^{1/2}}{\text{Pr}_i \frac{\ln(Ey_p^+)}{k} + P_i} \quad (9)$$

$$P_i = \text{Pr}_i \frac{\pi/4}{\sin(\pi/4)} (A/k)^{1/2} \left(\frac{\text{Pr}_i}{\text{Pr}_0} + 1 \right) \left(\frac{\text{Pr}_i}{\text{Pr}_0} \right)^{1/4} \quad (10)$$

2.4 结晶器内钢液液场的数值计算

2.4.1 计算方案

根据钢厂的实际情况,为了研究旋流水口对结晶器内钢液流动状态的影响,本文通过数值模拟的方法分别计算了普通水口和旋流水口(旋流器工艺参数:高度为 80 mm,旋转角度为 120° ,旋流器距结晶器浸入式水口底部为 390 mm)对结晶器内部液场的影响。其中,拉速为 1.4 m/min,结晶器宽度为 1400 mm,水口出口倾角为向下 15° 。

2.4.2 数值计算

确立了合理的控制方程及边界条件之后,应用商用软件 CFX5.7 进行计算,计算步骤如下:

- (1) 前处理:建立几何模型,划分合适的网格,编写命令文件及输入边界条件。

- (2) 求解:通过控制求解精度以及迭代步骤,调节时间步长,达到收敛结果。收敛的判定标准为各变量残差 < 0.001 。求解在 Pentium4 2.4 GB、内存为 1 GB 的计算机上进行,平均迭代 300 次能够收敛,计算时间约为 2 h。

- (3) 后处理:将计算结果进行可视化处理。

3 计算结果与分析

3.1 旋流器对结晶器内钢液液场的影响

对计算结果进行可视化处理之后,通过对比普通

水口来研究旋流水口对结晶器钢液流动状态的影响,如图2和图3所示。经分析可以得到以下结果:

(1) 旋流水口使得钢液在水口内发生旋转,流体的最大速度刚好在旋流器处。对比普通水口,水口出口处流体出现沿厚度方向速度,造成结晶器内流体旋转,换句话说,旋流水口可以将水口出口的二维速度转换为三维速度。由于动量守恒原理,其他方向上的速度被削弱了,因此旋流水口出口处速度明显减小,这对结晶器窄面的冲击会显著减轻。

(2) 对比普通水口,旋流水口使得结晶器上部区域的温度更高,温度扩散的更好,在水口出口附近处略显不对称,但不对称程度很低,在结晶器的下部和结晶器弯月面处温度分布基本还是对称的。

(3) 结晶器钢液弯月面的流动情况在有无旋流器情况下变化不大,浸入式水口装入旋流器后结晶器钢

液弯月面的速度沿厚度方向上的分量很小,同时弯月面处速度值有所减小。也就是说旋流水口并不能使弯月面处钢液出现旋流,不会造成旋流卷渣,与人们想像旋流水口会增加卷渣机会相反。

3.2 旋流水口对结晶器液面波动的影响

图4为普通水口和旋流水口对结晶器弯月面液面波动的影响,由图可知普通水口两边钢液弯月面的波动基本对称,两边波动最大相差仅为0.1~0.2 mm。而增加旋流器后,并没有对结晶器内钢液弯月面的波动产生很大影响,只是略微表现出不对称性,结晶器钢液弯月面波高的相差有所增大,最大达0.5 mm左右。总之,浸入式水口增加旋流器后并没有造成弯月面波高的显著增加,只是略微造成水口两边弯月面波动的不对称。

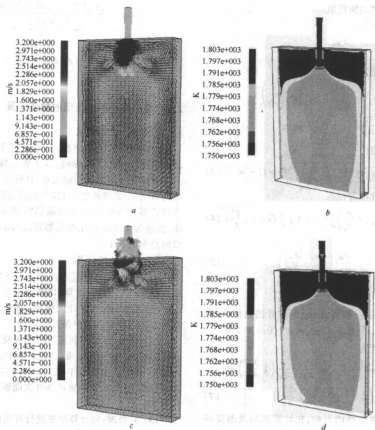


图2 普通水口和旋流水口对结晶器内钢液速度场和温度场的影响

a—普通水口的结晶器速度场;b—普通水口的结晶器温度场;

c—旋流水口的结晶器速度场;d—旋流水口的结晶器温度场。

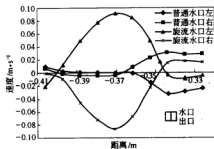


图3 有无旋流器对结晶器水口出口处中心线处厚度方向速度分布的影响

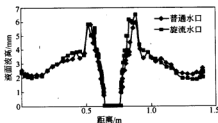


图4 普通水口与旋流水口对结晶器厚度中心线处钢水弯月面波高的影响

4 结论

(1) 根据质量、动量守恒原理,建立流体流动方程,采用商业软件CFX对旋流水口及结晶器内钢水流动、传热进行数值模拟的方法可行。

(2) 结晶器浸入式水口装有旋流器后,钢液产生旋转,但是结晶器内钢水流动的基本形式没有改变,只是水口出口处速度有明显的减少,并且在弯月面处钢水沿结晶器厚度方向的速度并不是很大,不可能形成旋流卷渣。

(3) 结晶器旋流水口会增加水口两侧高温区的不对称性,但旋流水口会使弯月面处钢水的温度变得均匀,并能提高弯月面处钢水的温度,普通水口从结晶器浸入水口到弯月面处温降约为15℃左右,而旋流水口的温降仅为10℃。

(4) 旋流水口并没有显著增加结晶器内钢水的液面波动。

参考文献

- 1 蔡开科,等著.连续铸钢500问.北京:冶金工业出版社,1994
- 2 雷洪,朱苗勇,等.板坯连铸结晶器流场优化.炼钢,2000,16(3):

- 29~31
- 3 于会香,张钢明,王万军,等.板坯连铸浸入式水口出口速度对结晶器流场影响的数值模拟.北京科技大学学报,2002,24(5):492~496
- 4 Yokoya S, Takagi S, Iguchi M. Swirling flow effect in immersion nozzle on flow in slab continuous casting mold. ISIJ International, 2000, 40(6):578~583
- 5 Yokoya S, Takagi S, Iguchi M. Swirling flow control in immersion nozzle for continuous casting process. ISIJ International, 2001, 41 (Supplement):S47~S51
- 6 Yokoya S, Takagi S, Tada K, Iguchi M. Swirling flow effect in bottomless immersion nozzle on bulk flow in high throughput slab continuous casting mold. ISIJ International, 2001, 41(10):1201~1207
- 7 Yokoya S, Takagi S, Otani S, Iguchi M. Swirling flow effect in submerged entry nozzle on bulk flow in high throughput slab continuous casting mold. ISIJ International, 2001, 41(10):1208~1214
- 8 Yokoya S, Takagi S, Teukaguchi Y. Control of heat and mass transport in continuous casting mold through swirling flow in immersion nozzle. 见:2003年中国钢铁年会论文集.北京:冶金工业出版社, 2003:330~334
- 9 陶文铨.数值传热学.西安:西安交通大学出版社,1989
- 10 Launder B E, Spalding D B. The numerical calculation of turbulent flows. Computer Method in Applied Mechanics and Engineering, 1974, 15(3):269~282

新钢板坯结晶器黏结漏钢的探讨

廖 鹏^{1,2} 刘 青¹ 赖朝彬²

(1 北京科技大学 2 新余钢铁有限责任公司)

摘 要: 针对新余钢铁有限责任公司炼钢厂1号板坯连铸机经常发生黏结漏钢的实际情况,从黏结漏钢机理和影响黏结漏钢的因素研究,分析了该铸机黏结漏钢的主要原因,并提出了6条预防措施。现场应用后,使得黏结漏钢得到有效控制,从而提高了连铸坯的产量和质量。

关键词: 连铸 板坯 结晶器 黏结 漏钢

Discussion on Sticking Breakout of Slab Caster in Xinyu Steel

Liao Peng^{1,2} Liu Qing¹ Lai Chaobin²

(1 University of Science and Technology Beijing 2 Xinyu Iron and Steel Co., Ltd.)

Abstract: Aimed at the practical problem of sticking breakout of mould (SBM) at No.1 slab caster of Xinyu Iron and Steel Co., Ltd., this paper researched and analyzed the main reasons for SBM from aspects of mechanism and influential factors of SBM. Moreover, six measures for preventing SBM were put forward. Applied those to real production, SBM was reduced effectively, and yield and quality of slab were increased evidently.

Keywords: continuous casting slab mould stick breakout

1 引言

漏钢是板坯连铸生产中最严重的事故,既影响铸机作业率和连铸钢水收得率,又损坏设备。据初步估算,新余钢铁有限责任公司(以下简称新钢)炼钢厂1号板坯连铸机一次漏钢的直接经济损失在20万元以上。新钢1号板坯连铸机于2003年6月建成投产,自投产以来漏钢较频繁,尤其是黏结漏钢。据统计,在2003年7月至2004年3月的25次漏钢中,黏结漏达19次,占总漏钢比例的80%。为此,急需对漏钢进行深入研究,以改善当前状况。在进行大量漏钢研究分析后,采取了有效措施,使漏钢次数明显减少。

2 黏结漏钢形成机理

如图1所示,由于种种原因,流入坯壳与结晶器铜壁之间的液态保护渣被阻断,造成钢液直接与结晶器壁接触并黏结在一起。这时,在被黏着的部分1和向下拉的铸坯2的界面凝固壳破裂;在破裂处钢液流入,重新形成新的薄坯壳;在振动正滑动时坯壳又被拉断,钢水补充后又形成另一个新的薄坯壳;这一过程反复进行,直到新坯壳到达结晶器出口就产生漏钢^[1]。

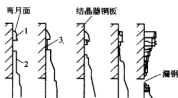


图1 黏结漏钢产生过程

1—被黏结的坯壳;2—被拉走的坯壳;3—新形成的坯壳

3 黏结漏钢的影响因素

3.1 连铸机的主要工艺参数(表1)

表1 1号板坯连铸机主要工艺参数

| 项 目 | 参 数 |
|--------|------------------------------|
| 铸机形式 | 立弯式(7点弯曲8点矫直) |
| 铸机基本半径 | 8000 mm |
| 铸坯断面 | (180, 210, 220) mm × 1400 mm |
| 工作拉速 | 0.8~1.4 m/min |
| 冶金长度 | 24.9 m |
| 结晶器长度 | 900 mm |
| 振动方式 | 机械四偏心半板簧 |

3.2 结晶器内的润滑

结晶器内润滑状况通常用摩擦力来表示,在结晶器壁和坯壳之间有一层保护渣薄层,并且在坯壳前面的为液渣,在结晶器前面的为固态。当结晶器相对于坯壳运动时,在液体保护渣层内产生的摩擦力为液体摩擦力(F_l);结晶器壁和固态渣膜之间产生的摩擦力为固体摩擦力(F_s)。拉坯时铸坯在结晶器受到的摩擦力(F)为^[2]:

$$F = F_l + F_s \quad (1)$$

有研究表明,在距离结晶器弯月面 500 mm 内主要是 F_l 起作用,大于 500 mm 的下部主要是 F_s 起作用。 F_l 的计算见式(2):

$$F_l = \eta(v_m - v_c)/d_1 \quad (2)$$

式中 v_m ——结晶器运行速度, m/min;

v_c ——拉坯速度, m/min;

η ——液渣膜黏度, Pa·s;

d_1 ——液渣膜厚度, m。

由式(2)知,为了减少摩擦力 F_l ,即减少黏结,适当降低 η 和 v_c 或增大 d_1 ,以改善结晶器和连铸坯壳之间的润滑。

目前对保护渣润滑性能研究有两个方面:一是研究改善保护渣的性能使其具有良好的润滑性;二是改进结晶器振动形式,来改善其润滑作用。板坯连铸机的保护渣对结晶器和铸坯之间的润滑效果主要体现在保护渣的消耗量上。而影响保护渣消耗量的浇铸条件有振幅、频率、保护渣黏度、拉速、浇铸温度及钢种等,具体消耗量的回归方程式如下^[3]:

$$Q = 0.74(1/A^{0.3})(60/f)(\eta v^2)^{-0.5} + 0.17 \quad (3)$$

式中 Q ——保护渣消耗量, kg/m²;

A ——振幅, mm;

f ——振频, 次/min;

η ——保护渣在 1300℃ 时的黏度, Pa·s;

v ——拉坯速度, m/min。

根据式(3),随着浇铸速度、振频及保护渣黏度的减少,保护渣的消耗量增加;此时,铸坯与结晶器之间的润滑效果较好,其中尤以振频 f 和黏度 η 的影响最大。

3.3 生产操作对黏结漏钢的影响

生产过程操作对黏结漏钢的影响主要体现在以下几个方面:挑渣条操作不当、温度低时拉速较快、更换中间包或换水口时操作不当,以及水口插入深度、液面波动等。

3.3.1 挑渣条操作不当

由于各种原因,液态渣在结晶器壁周围容易形成

大小不同的渣圈(以下称为渣条)。渣条很大时,当钢液面上升到与渣条相接触时,液渣向下流动的通道被堵死,这种渣条必须及时捞走或用渣棒截断。但如果在结晶器内温度低时捞走渣条,此时保护渣的熔化效果较差,液渣难以持续稳定的流入结晶器与坯壳之间,不能起到润滑作用,使坯壳与结晶器壁黏结在一起;若在钢液面上涨时捞渣条,将渣条与固态渣膜断开,造成钢水直接与结晶器壁接触并黏结在一起,如果坯壳强度小于黏结力则坯壳被拉断,造成结晶器出口处漏钢。

3.3.2 温度低时拉速过快

个别钢包降温大或钢包温度较低,浇至后期过热度过低时,此时结晶器内钢水的温度较低,保护渣的熔化性能较差,结晶器液渣层很薄。当拉速过快时,保护渣的消耗跟不上拉速的变化,形成的液渣不足以起到润滑凝固坯壳和结晶器壁的作用,此时结晶器内坯壳摩擦力增大,使坯壳和钢板黏结在一起,造成漏钢。事后分析结果表明,新钢 1 号板坯连铸机的黏结漏钢多次是在这种情况下发生的。

3.3.3 换中间包和换水口时拉速变化较大

换中间包或快换水口后,要进行换渣操作,此时若拉速上升太快,固态颗粒渣还没有来得及形成稳定的液渣层,使液渣不能均匀流入坯壳和钢板之间,或渣皮太薄起不到润滑作用。另外,异钢种换包时,由于使用不同的保护渣,新老保护渣混合在一起使保护渣特性发生变化,也容易造成黏结漏钢。

3.3.4 水口插入深度的影响

水口插入的深浅主要影响结晶器内的流场及弯月面钢水温度的高低。

通过对新钢炼钢厂使用的浸入式水口进行数学模型研究,可以获得水口插入深度对钢液流动形式的影响见图 2 和图 3。从对图 2 与图 3 的分析比较来看,相同水口角度的条件下,不同的水口插入深度对结晶器内宽面方向的对称面上速度和结晶器内的整体流动趋势影响较大,而对窄面方向的对称面上的速度影响较小。水口插入越深,从浸入水口流出后的钢液,对结晶器窄面的冲击点越偏下,但流体从浸入式水口流出的角度基本一致。不同水口插入深度的条件下,结晶器内的流动趋势是一致的。

在水口角度 15°、不同水口插入深度的情况下,坯壳外表面特征线上的温度分布见图 4。从图中可知,宽面中心线、坯壳角部、窄面中心线 3 条特征线上,温度整体上是远离弯月面的方向上逐渐降低的。但水口插入深度对坯壳外表面不同高度上的温度的影响不尽相同,水口插入越深,从浸入式水口流出的高温流股越偏向出口侧,冲击点低温层厚度越厚,上表面高温区面积越小,表面温度越低,保护渣熔化效果越差,很容易引起黏结漏钢。

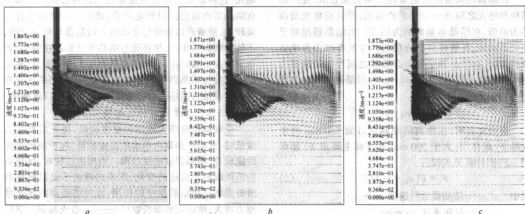


图2 结晶器内宽面对称面上的钢液速度分布(水口角度15°)

a—172 mm; b—212 mm; c—252 mm

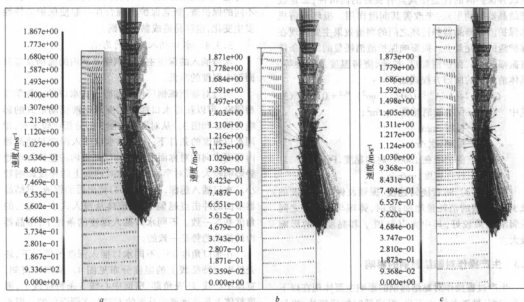


图3 结晶器内窄面对称面上的钢液速度分布(水口角度15°)

a—172 mm; b—212 mm; c—252 mm

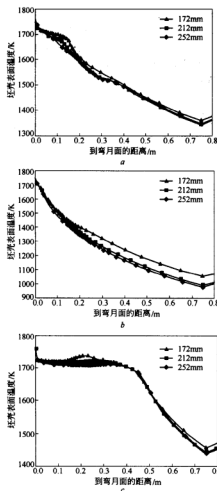


图4 坯壳外表面特征线上的温度分布(水口角度 15°)
a—宽面中心线;b—铸坯角部;c—窄面中心线

3.3.5 结晶器液面波动的影响

当结晶器液面自动控制不稳或浇钢工手动压钢时,钢液面上下波动大。一方面,容易形成较大的渣圈;另一方面,在液面上升过程中,钢液面上升到渣圈高度时,液渣向下的通道被堵死,当液面继续上涨时,会把渣圈向上推,将渣圈与形成的渣膜分开,使钢液直接和结晶器接触,并黏结在一起,从而造成坯壳断裂而漏钢。

4 预防黏结漏钢的措施

预防黏结漏钢的措施有:

(1) 选取性能合适的保护渣。通过研究,对Q235B钢使用的保护渣做了调整,适当降低了保护渣的黏度,使保护渣的消耗量有所增加,保护渣的理化指标如表2,浇铸Q235B和CCSB时没有再生因保护渣而造成的漏钢。

(2) 进一步优化振动参数。1号板坯铸机的振频由原来的 $f=75\text{ v}+50$ 调整为现在的 $f=90\text{ v}$,并将振幅由原来的 $\pm 3.5\text{ mm}$ 改为 $\pm 4.2\text{ mm}$ 。

(3) 调整水口的插入深度。为了提高结晶器钢水表面的温度但又不影响液面的翻动水口,将插入深度由原来的210~250 mm降为现在的170~210 mm。

(4) 优化了板坯温度与拉速的匹配关系。使拉速变化更加平稳,同时当温度低或钢中[S]含量较高时,采取降速操作。

(5) 制定浇钢操作要点,规范员工的操作。在操作要点中规定了更换中间包、更换水口以及异常情况下的操作步骤,同时也规范了正确的挑渣皮方法。

(6) 加强对结晶器液面自动控制的维护。提高液面自动控制的使用率及控制精度。

通过以上措施的实施,1号板坯连铸机的漏钢次数大为减少,2004年4~12月的漏钢次数见表3,2003年与2004年的漏钢次数对比见图5。漏钢降低后,进一步提高了铸机的作业率,稳定了板坯的生产,并提高了板坯的质量,取得了可观的经济效益。

表2 板坯使用保护渣的理化指标

| 钢种 | $\text{SiO}_2/\%$ | $\text{CaO}/\%$ | $\text{Al}_2\text{O}_3/\%$ | $\text{Fe}_2\text{O}_3/\%$ | $\text{MgO}/\%$ | R | 熔点/ $^{\circ}\text{C}$ | 黏度(1300 $^{\circ}\text{C}$)/Pa·s | 熔速/s |
|--------|-------------------|-----------------|----------------------------|----------------------------|-----------------|------|------------------------|-----------------------------------|------|
| Q235B1 | 31.32 | 38.28 | 3.34 | 1.65 | 1.31 | 1.23 | 1125 | 0.167 | 30 |
| Q235B2 | 31.88 | 39.60 | 3.05 | 1.16 | 1.67 | 1.24 | 1115 | 0.144 | 28 |

表3 2004年4~12月板坯黏结漏钢情况

| 月份 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 合计 |
|------|---|---|---|---|---|---|----|----|----|----|
| 漏钢次数 | 2 | 3 | 1 | 1 | 1 | 0 | 0 | 0 | 0 | 8 |

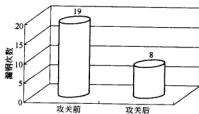


图5 采取措施前后的漏钢对比图

5 结论

板坯黏结漏钢的发生与浇钢工的操作、保护渣的

性能、结晶器的振动参数、水口的插入深度以及结晶器内钢液面的波动大小等有密切的关系。为了预防和减少黏结漏钢的发生,重点在于使结晶器与凝固坯壳之间保持良好的润滑效果,各厂应该根据自身的实际情况,采取相应的措施来确保坯壳与铜板之间的润滑,减少黏结漏钢的发生。

参考文献

- 1 蔡开科. 连续铸钢原理与工艺. 北京: 冶金工业出版社, 1994
- 2 卢盛惠. 连铸坯质量. 北京: 冶金工业出版社, 1994
- 3 武钢第二炼钢厂. 2号连铸机漏钢原因分析. 1998(内部资料)

矩形坯连铸结晶器温度场的数值模拟

白居易¹ 刘青¹ 丁秀中²

(1 北京科技大学 2 石家庄钢铁有限责任公司)

摘要: 结合首钢公司炼钢厂转炉车间连铸机建立了矩形坯结晶器凝固传热数学模型, 分析了浇铸过热度、拉速对铸坯凝固过程中温度场及凝固坯壳厚度的影响, 为进一步优化工艺参数提供了理论依据。

关键词: 连铸 矩形坯 传热 数学模型 40Cr

The Numerical Analysis of Temperature Field in Continuous Casting Bloom

Bai Jubing¹ Liu Qing¹ Ding Xiuzhong²

(1 University of Science and Technology Beijing 2 Shijiazhuang Iron and Steel Co.)

Abstract: In this paper, combining the concrete condition of continuous casting of Shijiazhuang Iron and Steel Co., the solidification heat transfer numeric model was established, and the effects of super heat and casting speed upon the temperature field and solidification process of strands were analyzed. Moreover, theory basis for the optimization of the process parameters was provided.

Keywords: continuous casting rectangle billets heat transfer mathematical model 40Cr steel

1 引言

随着连铸技术的快速发展, 高效连铸已经成为了一个重要的发展目标。在连铸高效化过程中, 铸坯质量是一个不可忽视的重要方面, 各钢铁企业在追求连铸高效化的同时, 也对铸坯的质量提出了更高的要求。影响铸坯质量的因素众多, 其中, 结晶器内钢水的凝固传热是十分重要的因素之一。在控制坯壳生长的两个重要环节中, 结晶器是钢水开始进行凝固的地方, 它对铸坯质量特别是表面质量具有十分重要的影响, 几乎是所有铸坯质量问题的根源所在^[1], 是铸坯质量问题形成的内因; 而二冷配水, 既可以对铸坯质量问题起到抑制作用, 也可能诱发铸坯质量问题, 是诱发铸坯质量问题的外因。实践证明, 铸坯凝固过程是铸机实现“三高”——高产量、高质量、高效率的关键^[2]。对结晶器内钢水凝固过程进行深入研究具有重要的现实意义。

本文采用数值模拟的方法, 对结晶器内钢液凝固过程进行了模拟, 计算出了铸坯凝固的状况, 可用于由于凝固坯壳太薄而漏钢进行预报的依据之一。

2 数学模型

2.1 假设条件

根据矩形坯的特点, 取铸坯断面的 1/4 作为研究

对象, 利用有限差分法, VC 6.0 编制模拟计算软件, 在建模中做如下的假设:

- (1) 铸坯上表面(即弯月面)按绝热条件处理;
- (2) 忽略拉坯方向的传热;
- (3) 凝固潜热按等效比热进行换算, 计入等效比热中;
- (4) 导热系数在各方向相同。

2.2 凝固传热方程

对结晶器内钢水凝固过程的研究, 需要确立凝固传热的能量微分方程, 即能量传输微分方程。

假设在结晶器内钢液中取一微元体, 体积为 $dx \cdot dy \cdot dz$, 如图 1 所示。由能量守恒定律可导出如下的固体导热控制微分方程^[3]:

$$\rho_p \frac{\partial T}{\partial t} = \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial z} \right) \right] + q_v \quad (1)$$

由于忽略拉坯方向的传热, 且无内热源, 故钢水凝固的导热控制微分方程可以简化为:

$$\rho_p \frac{\partial T}{\partial t} = \left[\frac{\partial}{\partial x} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\lambda \frac{\partial T}{\partial y} \right) \right] \quad (2)$$

式中 ρ ——微元体密度, kg/m^3 ;

c_p ——微元体比热, $\text{J}/(\text{kg} \cdot ^\circ\text{C})$;

λ ——微元体导热系数, $\text{W}/(\text{m} \cdot ^\circ\text{C})$ 。

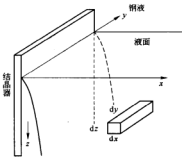


图1 微元体示意图

2.3 边界条件及初始条件的确定

初始条件为： $T_0 = T_m(t=0)$ ，即时间 t 为零时结晶器弯月面温度为中间包浇铸温度。

结晶器内沿结晶器拉坯方向瞬时热流密度的分布可表示为^[4]：

$$q = 2680000 - b\sqrt{t} \quad (3)$$

常数 b 可通过平均热流密度进行计算。对式(3)进行积分，可得如下公式：

$$Q = 2680000t_m - \frac{2}{3}bt_m^{3/2} \quad (4)$$

式中 t ——钢水在结晶器中停留的时间；

t_m ——钢水在结晶器中停留的总时间；

Q ——结晶器冷却水带走的总热量。

2.4 电磁搅拌的作用

结晶器电磁搅拌能有效地消除钢水的过热度。当电磁搅拌达到一定强度时，流动的液态钢水可以打碎凝固前沿的柱状晶。这些打碎的细小晶粒为中心等轴晶的形成创造很好的形核条件，可明显提高铸坯的等轴晶率。由于电磁搅拌的作用，增强了钢液的强制对流流动，能有效地消除成分的偏析。电磁搅拌的作用，主要表现为对液态钢水传热系数的影响，根据其不同的搅拌强度，对导热系数考虑等效为钢的高温传热系数的4~6倍，并根据测量结晶器出口铸坯凝固坯壳厚度对该倍数进行确定。

3 计算结果及分析讨论

本模型对40Cr钢种300mm×220mm断面铸坯进行了试算，拉速、结晶器水量、水温差、浇铸温度等数据均采用现场采集数据，物性参数取自连续铸钢手册。

3.1 温度沿拉坯方向分布

结晶器内钢水的冷却凝固是结晶器冷却水带走钢水中热量与钢水凝固过程中凝固潜热释放综合作用的结果。由图2可以看出，温度沿拉坯方向的分布可以

划分为4个主要的区段。第Ⅰ段：结晶器内钢水温度由浇铸温度降低到液相线温度，此时，由于液态钢水的导热系数比固态钢导热系数大，故具有很大的温度变化梯度。第Ⅱ段：钢水温度由液相线降低到固相线温度。此时处于两相区，沿拉坯方向温度变化梯度较液相区小。第Ⅲ段：由于钢水开始进行凝固以及凝固潜热释放的作用，形成较高的断面方向的温度梯度，故温度下降较快。此时，由于凝固坯壳的收缩作用，结晶器内凝固坯壳与结晶器铜板之间开始出现气隙，所以随着温度的进一步降低，结晶器导热热流逐步减小，温度变化率趋于平缓。第Ⅳ段：随着凝固坯壳的增厚，气隙变宽，当冷却水带走的热量与凝固潜热释放平衡时，结晶器内铸坯表面温度达到最低。此后，由于凝固潜热释放量大于冷却水带走的热量，故铸坯表面温度开始回升。

3.2 过热度对铸坯温度及凝固坯壳厚度的影响

应用开发的模拟软件对过热度为1540℃和1520℃情况下铸坯表面温度进行了模拟。

过热度对铸坯表面温度的影响如图2所示。在浇铸过热度分别为20℃及40℃时对铸坯表面温度进行了计算，从图2可以看出，浇铸过热度越大，铸坯表面温度越高。当浇铸过热度从20℃增加到40℃时，结晶器出口铸坯表面温度由1211℃升高到1223℃，铸坯表面温度最低值由1100.5℃升高到1116.5℃。

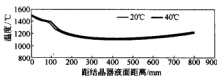


图2 浇铸过热度对铸坯表面温度的影响

过热度对结晶器内凝固坯壳厚度的影响如图3所示。在浇铸过热度分别为20℃及40℃时对结晶器段内凝固坯壳厚度进行了计算，从图3可以看出，随着浇铸过热度的增大，铸坯凝固坯壳厚度相应减小，当浇铸过热度由20℃增加到40℃时，结晶器出口凝固坯壳厚度由18.7mm减小到17.8mm。

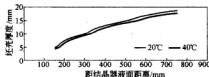


图3 浇铸过热度对铸坯壳厚度的影响

3.3 拉速对铸坯温度及凝固坯壳厚度的影响

拉速对铸坯表面温度的影响如图4所示。应用模

型对拉坯速度分别为 0.65 m/min 以及 0.85 m/min 时进行了计算,从图 4 可以看出,拉坯速度越大,铸坯表面温度越低。当拉坯速度从 0.65 m/min 增加到 0.85 m/min 时,结晶器出口铸坯表面温度由 1111℃ 升高到 1177℃,铸坯表面温度最低值由 963.8℃ 升高到 1052.8℃。

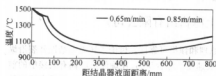


图4 拉速对铸坯表面温度的影响

拉速对结晶器内凝固坯壳厚度的影响如图5所示。应用模型对拉坯速度分别为 0.65 m/min 以及 0.85 m/min 时的凝固坯壳厚度进行了计算,从图5可以看出,随着拉坯速度的增大,铸坯凝固坯壳厚度相应减薄。当

拉坯速度由 0.65 m/min 增加到 0.85 m/min 时,结晶器出口凝固坯壳厚度由 28.4 mm 减小到 22.1 mm。

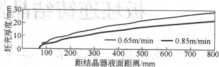


图5 拉速对铸坯凝固坯壳厚度的影响

4 模型验证

为了对建立的模型进行验证,在石钢转炉炼钢厂3号连铸机上进行了 FeS 示踪实验。在拉速为 0.65 m/min,电磁搅拌频率为 3 Hz,电磁搅拌电流为 360 A 以及拉速为 0.65 m/min,无电磁搅拌作用时,将 FeS 示踪剂从结晶器上口加入,对铸坯进行取样加工,做硫印实验,硫印实验结果如图6所示。

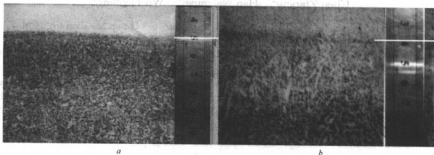


图6 硫印实验结果

a— $v=0.65$ m/min, 无电磁搅拌; b— $v=0.65$ m/min, $I=360$ A, $f=3$ Hz

无电磁搅拌作用时(图6a)实验结果测出出结晶器(距离弯月面距离 800 mm)凝固坯壳厚度为 24.8 mm,模型计算结果为 25.5 mm,绝对误差为 0.7 mm,相对误差为 2.7%。有电磁搅拌作用时(图6b)实验结果测出出结晶器(距离弯月面距离 800 mm)凝固坯壳厚度为 27 mm,模型计算结果为 28.4 mm,绝对误差为 1.4 mm,相对误差为 4.9%。

5 结论

(1) 建立了矩形坯温度场的二维稳态传热数学模型,应用该模型结合石钢转炉炼钢厂对 300 mm × 220 mm 矩形坯结晶器段温度场进行了模拟计算。

(2) 应用传热数学模型在不同拉速及过热度下进

行计算,分析了拉速及过热度对结晶器段铸坯表面温度厚度以及凝固坯壳厚度的影响。

(3) 模拟出了结晶器内钢液凝固坯壳厚度及温度场分布,为工艺参数的优化提供了一定的理论依据。

参考文献

- 1 王宝峰,麻永林.大方坯连铸过程中铸坯传热及凝固行为的研究.包头钢铁学院学报,2002,21(2):121-126
- 2 刘青,田乃媛,王英群,等.矩形坯连铸凝固传热的数学模型.钢铁,1997,32(2):28
- 3 程素森.传输过程数值计算导论.北京科技大学冶金与生态工程学院.2003(内部资料)
- 4 蔡开科.连续铸钢.北京:科学出版社,1991

板坯连铸结晶器漏钢预报系统浅析

吴国庆¹ 张家泉¹ 江中块² 陈志平² 韩乃川² 吴浩方²

(1 北京科技大学 2 宝钢集团上海梅山有限公司)

摘 要: 分析了板坯连铸结晶器漏钢预报系统热电偶安装、工作原理和预报可靠性。讨论了坯壳黏结性开裂沿纵向和横向的扩展速度和时间,认为裂纹纵向扩展速度小于横向扩展速度。综合认为,在确保热电偶有效接触的前提下,同时考虑钢板温度的纵向扩展特征和横向扩展规律,提高系统预报速度,增加坯壳愈合时间,是提高漏钢预报可靠性的关键。

关键词: 漏钢预报 温度传递特性 裂纹扩展

Analysis of the Breakout Prediction System of a Slab Caster

Wu Guoqing¹ Zhang Jiaquan¹ Jiang Zhongkui²

Chen Zhiping² Han Naichuan² Wu Haofang²

(1 University of Science and Technology Beijing 2 Baosteel Group Meishan Co., Ltd.)

Abstract: The breakout prediction system of slab casters has been analyzed with consideration of the thermocouples installation, work principles and its reliability. The velocity and time of the sticking induced crack propagation both in transverse and casting directions has been compared. It is pointed out that, for an effective prediction of breakout, the high temperature propagation velocity due to shell crack at the both directions should be considered at the same time in the model with the precondition of good contacts of the thermocouples with the copper plates, and the response speed of the system should be increased for a longer healing time for any possible crack shell.

Keywords: breakout prediction temperature transfer characteristic crack propagation

1 引言

连铸生产的稳定顺行以及铸坯质量的确保是连铸技术研究的两个重要内容。在连铸生产中,漏钢是最具危害性的生产事故,它不仅直接降低了产量,影响整个炼钢生产计划,而且对结晶器以及辊道构成了一定的损害。间接影响了铸坯的质量,在各种原因造成的漏钢中,黏结性漏钢占绝大多数,因此减少黏结性漏钢一直是降低连铸漏钢率的关键所在。解决黏结性漏钢问题除了改善保护渣性能、精心操作以确保拉速和结晶器内钢液面稳定外,开发漏钢预报装置用于预先警告漏钢的发生是较有效的措施。

为了能够预报黏结性漏钢的发生,近年来国内外先后开发了热电偶测温、振波分析和摩擦阻力判定等3种方法。其中,基于对结晶器铜板热电偶测温的漏钢预报方法最为成熟,并在现代板坯铸机中得到较为广泛的应用。目前利用热电偶测温法进行漏钢预报其实现途径主要有逻辑预报与神经网络预报两种^[1,2]。随着板坯连铸的高效化,对漏钢预报系统的及

时效性提出了更高要求。

以国内近年引进投产的某高效板坯铸机为例,其配备的逻辑漏钢预报系统是引进德国西门子技术,采用结晶器内置热电偶方式进行漏钢预报。系统投入运行以来,成功地预报和避免了许多潜在的漏钢事故,但由于现行系统的局限性和预报模型、参数的一些不合理性,系统的总体误报率和漏报率仍较高,漏钢事故时有发生。本文对该漏钢预报系统的原理与黏结性漏钢裂口传播速度模型进行分析,结合现行逻辑判断方法与热电偶系统实际状况,提出进一步完善系统、提高系统使用效果的方法。

2 结晶器漏钢预报系统

2.1 漏钢预报系统组成

图1为热电偶在铜板上的嵌入安装方式。该结晶器漏钢预报系统包括:(1)铜板温度测量系统。采用安装在结晶器铜板背面的热电偶进行铜板温度的测量与传输,内外弧面宽边各6列每列2个热电偶,如图2所

示;左右侧窄边各 1 列 2 个,全部采用 T 型热电偶共 28 个。(2)温度数据收集模块。(3)计算机分析处理应用软件。(4)在线监控计算机可视化操作界面。

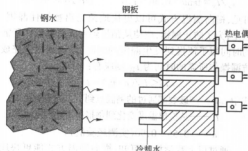


图 1 结晶器铜板热电偶安装示意图

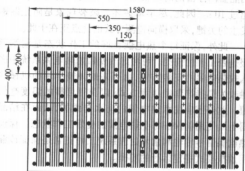


图 2 热电偶安装位置示意图(铜板宽边)

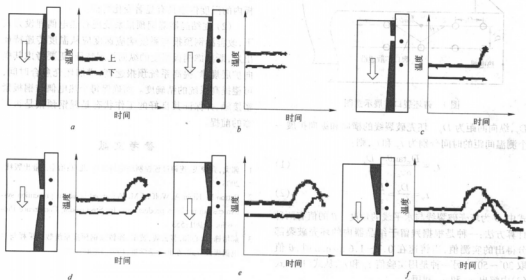


图 3 黏结漏钢报警原理图

系统同时对 28 个热电偶进行周期性采样,通过 A/D 转换将模拟量转换成数字信号,送入监控计算机,并在相应的界面显示相应的温度变化情况,同时系统经过一系列逻辑运算计算漏钢发生概率进行漏钢预报。

2.2 结晶器漏钢预报系统主要功能

结晶器漏钢预报系统的主要功能有:(1)对结晶器铜板温度进行实时监控;(2)显示铜板温度变化趋势;(3)完成反黏结和反漏钢算法的实时评估;(4)数据存储与结果仿真回放。

2.3 漏钢预报系统工作原理

正常浇铸情况下,由于坯壳在结晶器内不断生成,上排热电偶温度大于下排热电偶的温度,如图 3a、b 所示;当坯壳发生黏结被拉断时,补入的钢水直接和铜板接触,第一排热电偶温度升高(如图 3c 所示);拉断处形成的薄弱坯壳继续向下运动,在钢水静压力的作用下紧贴铜壁,使下排的热电偶温度也随之升高(如图 3d 所示);当黏结严重时,薄弱的坯壳就会使两个热电偶的温升达到一定值(图 3e)。在此过程中,系统逻辑预报从热电偶温度偏差、上、下排热电偶温度相关性及趋势等逻辑条件出发,结合相关工艺条件,判定并做出漏钢报警。漏钢报警发出后,系统可自动控制或手动操作降低拉速,以便使裂口愈合,上、下排热电偶温度规律恢复正常(图 3f),从而有效防止漏钢事故的发生。

2.4 系统目前存在问题

该结晶器漏钢预报系统自投入使用以来,虽然多次成功预报了许多潜在的漏钢事故,但系统的总体误报率和漏报率仍相对较高,很多时候,系统能够检测到裂口或黏结现象,但尤其在拉速较高时,从报警降低拉速至漏钢坯壳拉出结晶器下口不具备充足的裂口愈合时间而常导致漏钢事故的发生。另外嵌入式热电偶的安装方式是通过弹簧的作用与结晶器铜板接触,这种机械接触方式不能确保与铜板的紧密接触,漏钢预报热电偶故障状态最多时达到4~5个,造成浇铸状态铜板温度出现较大波动,产生错误报警,严重影响了漏钢预报系统的正常运行。

3 黏结性漏钢裂口传播速度模型分析

钢水坯壳在结晶器中发生黏结过程中,铸坯上的裂口不但在拉速方向扩展,也在横向上扩展^[1],而且横向上扩展速度比纵向快。目前,该结晶器漏钢预报系统采用单一的纵向温度传递的方法进行黏结判断,忽略了横向的温度传递。因此,为了更合理地在结晶器铜板中埋设热电偶以实现更快、更准确地预报漏钢,有必要对裂口的扩展特点进行分析。

设连铸机当前拉速为 v_c ,坯壳破裂线纵向扩展速度为 v_z ,坯壳破裂线纵向扩展速度为 v_y , v_y 与拉速 v_c 的比为 α (取经验值0.55~0.90^[2]),有 $v_y = \alpha v_c$ 。如图4所示,结晶器铜板上埋设的热电偶的横向间距为

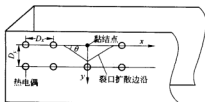


图4 铸坯裂口扩展示意图

D_x ,纵向间距为 D_y 。坯壳破裂线的横向和纵向扩展一个测温间距的时间分别为 t_x 和 t_y ,则:

$$t_x = \frac{D_x \tan \theta}{\alpha v_c} = \frac{D_x}{v_x} \quad (1)$$

$$t_y = \frac{D_y}{\alpha v_c} = \frac{D_y}{v_y} \quad (2)$$

式中, θ 为坯壳破裂线与水平线的角度。 θ 的值有两种计算方法:一种是根据残留于结晶器内的坯壳破裂部分得出的实测值,当铸速在0.7~1.6 m/min时, θ 值取30°~50°。另一种是用实验值 t_x 和 t_y ,从式(1)和式(2)中解出 v_x 和 v_y ,利用:

$$\theta = \tan^{-1} \left| \frac{v_x}{v_y} \right| = \tan^{-1} \frac{D_y t_x}{D_x t_y} \quad (3)$$

求出 θ 值,约为20°~45°^[3]。

根据该铸机目前漏钢预报系统热电偶埋设方式(如图2所示), $D_x = D_y = 200$ mm,显然:

$$t_x/t_y = \tan \theta = 0.36 \sim 1.0 \quad \text{其中 } 20^\circ \leq \theta \leq 45^\circ$$

可见,横向测温方式可以更快地预测出黏结性漏钢。但是,为了防止漏钢,应从预报到完成防漏操作所需的时间短于预报到发生漏钢的时间,设从预报到完成防漏操作所需的时间为 t_B ,则应有:

$$t_B < l_c / (\alpha \cdot v_c) - t_r$$

式中 l_c ——破裂部通过的测温点到下口的最短距离;

t_r ——从检出温度变化到预报所需的判定时间;

α ——0.55~0.90(实测经验值)。

通过以上数学模型可知,横向测温方式能更快地预测黏结性漏钢。尤其在铸速较高的情况下,铸坯在结晶器内停留的时间很短,从预报到产生漏钢一般不超过10 s。因此,尽早掌握坯壳破裂现象是防止漏钢发生的关键,采取横向检测方式的优点正在于此。

此外,保证每个热电偶良好的工作状态是漏钢预报是否正确的前提。可考虑改变目前热电偶系统中嵌入式热电偶的安装方式,由原来的弹簧作用的机械接触改为焊接等紧密接触方式,以获得可靠的温度毫伏值。此外还应注意热电偶的防水与维护,从而在结晶器上使用时保证每个热电偶的良好工作状态。保证热电偶信号传输和信号处理系统工作正常是保证该漏钢预报模式稳定运行的前提。

4 结论

(1) 坯壳与铜板的黏结与裂口的扩展过程中,铜板内的温度传递具有显著变化特征。

(2) 在结晶器漏钢预报系统现有热电偶埋设方式下,改善漏钢预报与系统响应速度应从温度传递特征出发,既考虑铜板温度的纵向扩展特征,更要考虑其横向扩展规律,提高系统预报速度,增加坯壳愈合时间,可望提高系统的精确度。而确保每个热电偶与铜板紧密接触,并保证其良好的工作状态是漏钢预报是否可靠的前提。

参考文献

- 郭飞,乔俊飞. 连铸过程控制理论与技术. 北京:冶金工业出版社, 2003
- Patton M, Klein A, Wolf M M. Advanced breakout prevention system custom-made to product mix. In: Steelmaking Conference Proceedings, 1991: 553
- 郝培峰,徐心和,裴云毅,黄祺. 连铸漏钢预报系统数据采集与热电偶埋设方式. 东北大学学报, 1997, 18(4): 401

正交表试验设计在板坯连铸结晶器内钢液流场模拟中的应用

黄筠 魏雪晴 李士琦 胡玉亭 王立新 张铁根 王贺利

(北京科技大学)

(太原钢铁(集团)有限公司)

摘 要: 对太钢板坯连铸结晶器内流场进行三因子三水平的模拟试验,分别按正交表 $L_9(3^4)$ 和 $L_{27}(3^{13})$ 进行试验设计得出其异同;由方差分析得出水口倾角对冲击深度有显著影响,拉速和浸入深度对冲击深度的影响及交互作用不显著。

关键词: 连铸 流场 正交表

Application of Orthogonal Table of Experimental Design in Simulation for Flow Field in Slab Concasting Mold

Huang Yun Wei Xueqing Li Shiqi

(University of Science and Technology Beijing)

Hu Yuting Wang Lixin Zhang Tiegeng Wang Heli

(Taiyuan Iron and Steel Co., Ltd.)

Abstract: The simulation experiments of three factors and three levels in accordance with the flow fluid in concasting mold for slab at Taiyuan Iron and Steel Co., Ltd. are made in the study. The differences and sameness of the experimental design by the orthogonal table of $L_9(3^4)$ and $L_{27}(3^{13})$ are gained. The influence of outflow angle of the submerged entry nozzle (SEN) to impacted depth is significant, also the influence of cast speed and immersed depth and their interaction are insignificant.

Keywords: concast flow field orthogonal table

1 引言

正交试验设计法是利用标准化的表格——正交表,来安排试验方案和对试验结果进行计算、分析,得到最优或较优的生产条件或工艺条件的方法^[1]。它是1949年日本的田口玄一博士所提出,用于工业领域的质量改进,并取得了巨大的成功^[2]。

本研究在于对太钢三炼钢厂板坯连铸结晶器内流场三因素三水平的模拟试验,得到对正交表试验设计的一些体会。

2 虚拟实验工况

2.1 指标

本研究选取冲击深度作为考察效果的特性值即试验指标^[3]。冲击深度 H 是指钢液自水口出口流出冲击到坯壳处相对液面的高度,单位为 mm。

2.2 因素及水平

本研究考虑对于试验指标冲击深度可能有影响的要素即因素为:A 连铸拉坯速度、B 结晶器内浸入式水口的浸入深度、C 水口的出口倾角。各因素均选用三水平。

以太钢三炼钢厂板坯连铸结晶器工况拉坯速度为 0.75 m/min,浸入深度为 110 mm,水口倾角为 10° 为基准,做出因素水平表^[4]。

表 1 因素及水平

| 水 平 | 因 素 | | |
|-----|------------------------------|----------------|------------|
| | 拉速 A /m·min ⁻¹ | 水口浸入深度 B/mm | 水口倾角 C/(°) |
| 1 | 0.65 | 90 | 5 |
| 2 | 0.75 | 110 | 10 |
| 3 | 0.85 | 130 | 15 |

3 正交表试验设计

3.1 正交表

D 是一个 $n \times k$ 的矩阵, 其中第 j 列的元素由数字 $1, 2, \dots, m, (j=1, 2, \dots, k)$ 所构成, 若矩阵 D 的任意两列都搭配均衡, 即为一张正交表。在正交试验设计中, 正交表表示为 $L_n(m^k)$, 其中 n 表示要安排的试验数, f 表示因素个数, m 表示各因素的水平数。

3.2 试验设计

本试验为三因素三水平试验, 选用 $L_9(3^4)$ 和 $L_{27}(3^{13})$ 两种正交表^[5], 其中 $L_9(3^4)$ 是 $1/3$ 部分实施, $L_{27}(3^{13})$ 是 $3 \times 3 \times 3$ 全因子试验方案。按正交表 $L_9(3^4)$ 和 $L_{27}(3^{13})$ 分别做出试验设计, 进行模拟试验, 对试验结果进行比较讨论, 说明这两个试验设计的异同、优

缺点。

3.3 试验方案及结果

按照正交表 $L_9(3^4)$ 进行表头设计见表 2。其中, 主效应 A, B, C 分别安排在第 2、3、4 列, 第 1 列即空白列作为误差项(e), 共占 2 个自由度, 做 $1/3$ 部分实施试验。

表 2 $L_9(3^4)$ 正交表表头设计

| e | A | B | C |
|-----|-----|-----|-----|
| 1 | 2 | 3 | 4 |

按照正交表 $L_{27}(3^{13})$ 进行表头设计见表 3。其中, 主效应 A, B, C 分别安排在第 1、2、5 列, 三级交互作用 $A \times B \times C$ 安排在第 9、10、12、13 列作为误差项(e), 共占 8 个自由度, 做 27 组全因子试验。

表 3 $L_{27}(3^{13})$ 正交表表头设计

| 表头设计 | A | B | $A \times B$ | $A \times B$ | C | $A \times C$ | $A \times C$ | $B \times C$ | e | e | $B \times C$ | e | e |
|------|-----|-----|--------------|--------------|-----|--------------|--------------|--------------|-----|-----|--------------|-----|-----|
| 列号 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |

将正交表中的水平数转换成与之对应的因素水平数就是每个试验的条件, 按照这些条件安排对应的试验, 从而得出试验结果并进行数据处理(略)。

4 试验结果分析

4.1 $L_9(3^4)$ 正交表试验结果分析

表 4 $L_9(3^4)$ 正交表试验结果极差分析^[6]

| 因素 | e | A | B | C |
|-----|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| R | 0.15 | 4.75 | 0.83 | 1.55 |

极差大的因素, 意味着它的三个水平对于结果所造成的差别比较大, 通常是重要因素。通过表 4 的极差 R 可判断出对于冲击深度而言, 因素 A, B, C 的重要次序依次为: C, A, B 。

在本实验中, 当 $P \leq 0.01$ 时认为该因素对实验指标影响很显著, 记为 $**$; 当 $0.01 < P \leq 0.05$ 时认为该因素对实验结果有显著影响, 记为 $*$; 当 $P > 0.05$ 时认为该因素对实验指标影响不显著, 记为 \times 。

对冲击深度影响的显著性检验见表 5。

通过方差分析得出因素 A, B, C 影响冲击深度主次关系依次为: C, A, B , 其中, 水口倾角 C 对冲击深度有显著影响, 其他两种因素影响不显著。

表 5 $L_9(3^4)$ 正交表试验结果方差分析^[6]

| 因素 | 方差来源 | 偏差平方和 SS | 自由度 DF | 均方差 MS | F 值 | P | 显著性 |
|------------------------|------|----------|--------|---------|-------|------|----------|
| 拉速/ $m \cdot min^{-1}$ | A | 288.89 | 2 | 144.44 | 2.74 | 0.27 | \times |
| 浸入深度/ mm | B | 238.89 | 2 | 119.44 | 2.26 | 0.31 | \times |
| 水口倾角/ $^\circ$ | C | 2038.89 | 2 | 1019.44 | 19.32 | 0.05 | $*$ |
| 误差项 e | | 105.56 | 2 | 52.78 | | | |
| 合计 | T | 2672.23 | 8 | 334.03 | | | |

4.2 $L_{27}(3^{13})$ 试验结果分析

表 6 $L_{27}(3^{13})$ 正交表试验结果极差分析

| 因素 | A | B | $A \times B$ | $A \times B$ | C | $A \times C$ | $A \times C$ | $B \times C$ | e | e | $B \times C$ | e | e |
|-----|------|------|--------------|--------------|-------|--------------|--------------|--------------|------|------|--------------|------|------|
| R | 7.22 | 3.89 | 6.67 | 0.56 | 31.67 | 7.22 | 4.44 | 4.44 | 1.67 | 2.22 | 12.22 | 5.56 | 3.89 |

通过表 6 的极差 R 可判断出对于冲击深度而言因素 A 、 B 、 C 的重要次序依次为: C 、 A 、 B 。

以三级交互作用 $A \times B \times C$ 作为误差项, 分别做

出三种影响因素 A 、 B 、 C 对冲击深度 H 的影响的方差分析, 见表 7。

表 7 $L_{27}(3^{13})$ 正交表试验结果方差分析

| 因素 | 方差来源 | 偏差平方和 SS | 自由度 DF | 均方差 MS | F 值 | P | 显著性 |
|--------------------------------------|-----------------------|----------|--------|---------|--------|----------------------|----------|
| 拉速/ $\text{m} \cdot \text{min}^{-1}$ | A | 246.30 | 2 | 123.15 | 3.669 | 0.07 | \times |
| 浸入深度/mm | B | 79.63 | 2 | 39.81 | 1.186 | 0.35 | \times |
| 水口倾角/ $^{\circ}$ | C | 4957.41 | 2 | 2478.70 | 73.828 | 7.0×10^{-6} | $**$ |
| 交互作用 | $A \times B$ | 231.48 | 4 | 57.87 | 1.724 | 0.24 | \times |
| 交互作用 | $A \times C$ | 353.70 | 4 | 88.43 | 2.634 | 0.11 | \times |
| 交互作用 | $B \times C$ | 770.37 | 4 | 192.59 | 5.738 | 0.02 | $*$ |
| 误差项 e | $A \times B \times C$ | 268.52 | 8 | 33.56 | | | |
| 合计 | T | 6907.41 | 26 | 265.67 | | | |

通过方差分析得出在试验所考察的范围内, 水口倾角对冲击深度的影响很显著, 二级交互作用 $B \times C$ 对冲击深度有显著影响, 拉速、水口倾角、二级交互作用 $A \times B$ 和 $A \times C$ 的影响不显著。

5 讨论

5.1 多因素试验的必要性

如果按照传统的单因素试验设计方法, 固定两种因素水平, 改变另一种因素, 根据试验结果的变化情况得出该因素的最佳水平。这种方法不能考察试验误差及分析误差产生的影响程度。在本试验范围内如果遵循单因素法得出拉速、浸入深度和冲击深度的关系, 由于按正交表 $L_{27}(3^{13})$ 进行的方差分析可知拉速和浸入深度对冲击深度的影响是不显著的, 则拉速、浸入深度对冲击深度的影响小于试验误差的影响, 那么就不能得出拉速、浸入深度和冲击深度的准确的关系。

5.2 正交表 $L_9(3^4)$ 和 $L_{27}(3^{13})$ 的异同

按照正交表 $L_9(3^4)$ 进行试验, 是 1/3 部分实施试验, 他的试验次数比较少, 通过正交表选取的试验代表均衡的分散在考察范围内的各个部位, 也就是说, 能得到尽可能优的因素参数组合。但是将三种因素对指标的影响与其交互作用混杂, 如果交互作用很显著, 则有可能对主效应造成影响, 从而无法考察试验误差及分析误差产生的影响程度。

按照正交表进行试验, 是全因子试验, 可以分离交互作用, 考察它的影响程度, 如果交互作用不显著, 则可以分析三种因素对试验指标的影响程度, 但试验次数多, 会花费大量的人力物力。

5.3 方差分析

本研究中对正交试验的数据处理采用了极差分析

和方差分析两种方法。极差 R 的大小可用来衡量试验中相应因素作用的大小。通过极差的极差 R 可判断出因素 A 、 B 、 C 对冲击深度影响的主次顺序依次为: C 、 A 、 B 。但是, 这种分析方法无法把试验过程中试验条件改变引起的数据波动与试验误差所引起的数据波动区分开来, 也没有考察因素作用是否显著的标准, 因此不知道分析的精度。方差分析可以克服极差分析法的不足, 且可以得到误差项的精度。

按正交表 $L_9(3^4)$ 进行的试验结果的方差分析得出, 在试验所考察的范围内, 水口倾角对冲击深度有显著影响, 拉速、水口倾角的影响是不显著的。但是按正交表 $L_{27}(3^{13})$ 进行的试验结果的方差分析得出在试验所考察的范围内, 水口倾角对冲击深度影响很显著, 二级交互作用 $B \times C$ 对冲击深度有显著影响, 拉速、水口倾角、二级交互作用 $A \times B$ 和 $A \times C$ 对冲击深度的影响是不显著的。这是因为按正交表 $L_9(3^4)$ 进行试验, 就将主效应之间的交互作用和主效应混杂, 所以, 得不到用 $B \times C$ 对冲击深度的影响。而且从表 5 和表 7 的对比中可以得出, 将交互作用分离以后, 因素 C 的影响更显著了, 因素 A 和 B 的影响更不显著, 也就是分离交互作用可以增加主效应的显著性。

5.4 主效应讨论

由表 7 可知, 二级交互作用 $B \times C$ 对冲击深度的影响相对水口倾角的影响是很小的, 相差 4 个数级, 置信区间为 99% 时可以认为只有水口倾角的影响显著。

以冲击深度为纵坐标值, 以水口倾角的水平为横坐标, 绘制出主效应趋势图, 见图 1。其中, a 是 9 组正交试验所得趋势图, b 是 27 组全因子试验所得趋势图。二者结果是一致的, 水口倾角增加, 流股的冲击深度变浅, 结晶器液面上部的回流强度加强, 液面波动的幅度变大。

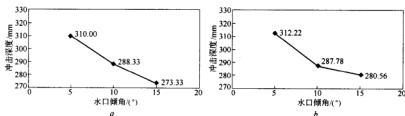


图1 主效应影响趋势图

冲击深度太深,夹杂物不容易上浮,同时会造成凝固的坯壳减薄甚至造成二次熔化,发生漏钢现象;冲击深度太浅,会导致液面波动剧烈,易造成保护渣的卷入;为避免上述情况的发生应保持合适的冲击深度,在本次试验范围内选择水口倾角为 10° 。按 $L_{27}(3^{13})$ 正交表实验结果预估在实际工况拉坯速度 0.75 m/min ,浸入深度 110 mm ,水口倾角 $10^\circ(A_2B_2C_2)$ 条件下冲击深度的理论值为: $285.18 \pm 18.02\text{ mm}$ 。水口倾角从 5° 到 10° 每增加 1° 冲击深度减少 3.74 mm ,水口倾角从 10° 到 15° 每增加 1° 冲击深度减少 2.59 mm 。

6 结论

(1) 单因素试验设计方法有其固有的一些缺点:

1) 无法考察试验误差及分析误差产生的影响程度;2) 无法确定结论的精确程度和显著性信度水平;3) 无法考察因素间的相互作用;4) 无法进行数据补漏。采用正交试验设计及方差分析方法能够很好地克服上述缺点。

(2) 由本实验方差分析可知,在试验考察范围内,置信区间为 99% 时主效应对指标影响的交互作用是不显著的,这样可以按正交表 $L_9(3^4)$ 进行 $1/3$ 部分实施试验,能够通过代表性很强的少数试验,得出各个因素对试验指标的影响,大大减少了试验工作量及试验成本。

(3) 按 $L_{27}(3^{13})$ 正交表进行全因子试验,可以将因素的交互作用分离,使主效应的显著性增强。

(4) 方差分析可以确定因素显著性的信度水准。在试验所考察的范围内,连铸结晶器内钢液流股冲击深度主要取决于水口倾角,拉速和水口浸入深度的影响不显著。

(5) 按 $L_{27}(3^{13})$ 正交表试验结果预估在实际工况拉坯速度 0.75 m/min ,浸入深度 110 mm ,水口倾角 $10^\circ(A_2B_2C_2)$ 条件下冲击深度的理论值为: $285.18 \pm 18.02\text{ mm}$ 。水口倾角从 5° 到 10° 每增加 1° 冲击深度减少 3.74 mm ,水口倾角从 10° 到 15° 每增加 1° 冲击深度减少 2.59 mm 。

参考文献

- 李士琦,高俊山,等.冶金系统工程.北京:冶金工业出版社,1992
- Pignatiello J J, Ramberg J S. Top ten triumphs and tragedies of Genichi Taguchi. Quality Eng., 1991
- 文光华,李刚,等.薄板坯连铸结晶器三维流场和温度场的数值模拟.炼钢,1997,8:25~29
- 姜同川.正交试验设计.济南:山东科学技术出版社,1985
- 中国现场统计研究会三次设计组.全国总工会电教中心.正交法和三次设计.北京:科学出版社,1987
- 刘文卿.实验设计.北京:清华大学出版社,2005
- 朱燕堂,赵选民,等.应用概率统计方法.西安:西北工业出版社,1985

结晶器内置式电磁搅拌器空载磁场特性分析

王 坤¹ 张海宁² 王新华¹ 张炯明¹

(1 北京科技大学 2 石家庄钢铁股份有限公司)

摘 要: 为了解结晶器内磁场的分布,对连铸矩形坯结晶器内置式电磁搅拌器空载磁场进行了在线测试,通过测试得出以下结论:在频率变化的情况下,结晶器纵向中心线上不同点的磁感应强度基本与电流强度成正比,磁感应强度在结晶器纵向中心线上下边缘点处较小,在纵向中心点处最大。结晶器不同横截面上不同点的磁感应强度在结晶器上下边缘横截面处较小,在中心横截面处最大。在同一横截面上的不同位置,中心点的磁感应强度较小,边部较大,在角部最大。

关键词: 连铸 结晶器 电磁搅拌 磁感应强度

Analysis for No-Load Magnetic Field Characteristic of In-Mold Electromagnetic Stirrer

Wang Kun¹ Zhang Haining² Wang Xinhua¹ Zhang Jiongming¹

(1 University of Science and Technology Beijing 2 Technical Center of Shijiazhuang Iron and Steel Co.)

Abstract: In order to understand the distribution of magnetic field in the mold, no-load magnetic field of rectangular billet mold in-mold electromagnetic stirrer was tested on-line. Some conclusions have been obtained from testing results. Magnetic induction intensity at the different point along longitudinal center line of the mold has a direct proportion to the current under different frequency. Magnetic induction intensity is smaller at the top and bottom edge and has the biggest value in the longitudinal center of the mold. Magnetic induction intensity at the different point on different cross sections of the mold is smaller at the top and bottom edge and bigger in the center cross section. At different sites of the same cross section, magnetic induction intensity is smaller in the center and bigger at the edge and has the biggest value at the corner.

Keywords: continuous casting mold electromagnetic stirring magnetic induction

1 引言

随着连铸技术的不断发展和人们对钢材质量的要求越来越高,电磁搅拌技术已成为提高铸坯质量的重要手段,是连铸生产高品质钢不可缺少的技术。

连铸电磁搅拌可分为结晶器电磁搅拌(M-EMS)、二冷区电磁搅拌(S-EMS)和凝固末端电磁搅拌(F-EMS)。电磁搅拌能起到提高铸坯急冷层致密度,改善铸坯表面、皮下质量^[1],降低过热度,增加等轴晶区比率,减轻偏析、疏松等^[2]。在上述各类电磁搅拌中,结晶器电磁搅拌(M-EMS)应用最为广泛。电磁搅拌的原理是在电磁力作用下钢水会产生一个定向运动,其运动速度的大小、方向是由电磁搅拌器的电流、频率来控制。但由于结晶器内钢水的温度很高,使人们难以对结晶器内钢水运动速度进行实际测量,普遍采用的方法是利用数学模型来计算钢液的运动速度或是直接观测铸坯的实物质量来对电磁搅拌参数进行优

化研究^[3]。在数模计算中,边界条件决定计算结果的准确性^[4]。为此,采用实测的方法对空载情况下结晶器内部磁场分布进行计算,这即可以确定数模的边界条件又可以验证数模计算的准确性,同时可确定结晶器内磁场的分布,又可以定性的分析结晶器内钢水受力的大小和运动形式,对优化电磁搅拌参数有重要意义。

对石钢 220 mm × 300 mm 矩形连铸坯电磁搅拌器空载磁场进行了在线测试,得到许多实测数据,这些数据对于研究结晶器电磁搅拌器的磁场分布、磁感应强度、电磁搅拌力、钢液的旋转、流动和电磁搅拌工艺的制定都具有实际指导意义。

2 测试方法及测试仪器

采用 TESLA METER MODEL TM-501 对石钢 220 mm × 300 mm 矩形连铸坯结晶器内置式电磁搅拌器的不同横截面、不同点、不同频率、不同电流的磁感应强度进行了在线测量。

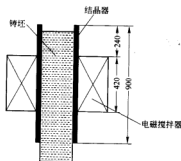


图1 石钢矩形坯连铸机电磁搅拌装置示意图

3 测试结果及分析

3.1 结晶器纵向中心线上一点的磁感应强度

电磁搅拌(Electromagnetic Stirring, EMS)就是利用电磁力搅拌正在凝固的钢液,使钢液产生运动,从而控制钢液的成形和凝固过程^[5]。在电磁搅拌过程中,电磁力与磁感应强度的平方成正比^[6],即 $F \propto B^2$ 。因此,结晶器内磁感应强度的分布是电磁搅拌工艺一个极其重要的指标。理论分析与大量的实践表明,当结晶器内磁感应强度达到 $450 \times 10^{-4} \text{T}$ 时就会获得满意的搅拌效果^[7]。

图2为实测距结晶器上口500mm横截面上中心点的磁感应强度与电流强度的关系。从图2可以看出,磁感应强度基本与电流强度成正比。所以,在制定电磁搅拌工艺过程中,应选择合适的电流强度,电流强度过小不能够满足电磁搅拌工艺的要求,电流强度过大会使搅拌线圈的使用寿命降低^[8]。

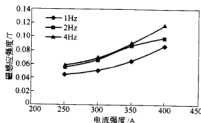
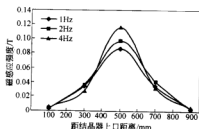


图2 中心磁感应强度与电流强度的关系

3.2 结晶器纵向中心线上不同点的磁感应强度分布

从距结晶器上口100mm处开始,向下每隔200mm测量一点,同一电流不同频率的中心磁感应强度的变化如图3所示。

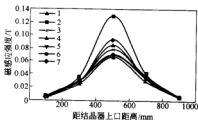
图3 结晶器纵向中心线上不同点的磁感应强度
(电流:400 A;频率:1 Hz, 2 Hz, 4 Hz)

从距结晶器上口100mm处开始,随着中心点位置的向下变化,磁感应强度逐渐增大,在距结晶器上口100mm处磁感应强度较小,在300mm处磁感应强度达到 $352 \times 10^{-4} \text{T}$ 左右,进入搅拌区边缘影响范围,随后进入有效电磁搅拌范围,在500mm处磁感应强度达到最大,在 $(866 \sim 1160) \times 10^{-4} \text{T}$ 范围内变化,随着中心点位置的向下移动,磁感应强度逐渐减小。

从测量结果可以看出,电磁搅拌器上下边缘横截面中心点处的磁感应强度较小,中心横截面中心点处的磁感应强度最大,达到最大的搅拌效果。

3.3 结晶器不同横截面和不同点的磁感应强度分布

从距结晶器上口100mm处开始,向下每隔200mm测量一个截面,对每个截面内的不同位置进行测量,磁感应强度变化如图4所示,图5为测量结晶器不同横截面上不同点的示意图。

图4 结晶器不同横截面上不同点的磁感应强度
(电流:300 A;频率:2 Hz)

从距结晶器上口100mm处开始,随着测量截面的向下移动,截面内各点的磁感应强度逐渐增大,在距结晶器上口100mm截面处,截面内各点的磁感应强度较小,在300mm截面处,截面内各点的磁感应强度达到 $287 \times 10^{-4} \text{T}$ 左右,进入搅拌区边缘影响范围。随后进入有效电磁搅拌范围,在500mm截面处,磁感应强度达到最大,截面内各点的磁感应强度在 $(666 \sim 1314) \times 10^{-4} \text{T}$ 范围内变化,随着截面位置的向下移动,截面内各点的磁感应强度逐渐减小。

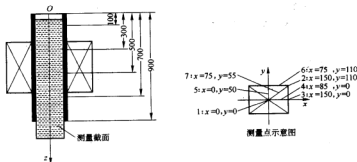


图5 测量示意图
(电流:300 A;频率:2 Hz)

3.4 结晶器同一横截面内不同点的磁感应强度分布

在结晶器同一截面内不同位置、电流的磁感应强度不同,如图6所示。图7为测量结晶器同一横截面内不同点的磁感应强度与电流强度关系的示意图。当电流强度为250 A时,中心点的磁感应强度为 213×10^{-4} T,角部的磁感应强度为 281×10^{-4} T,角部比中心点大 68×10^{-4} T;当电流强度为300 A时,中心点的磁感应强度为 248×10^{-4} T,角部的磁感应强度为 360×10^{-4} T,角部比中心点大 112×10^{-4} T;当电流强度为400 A时,中心点的磁感应强度为 358×10^{-4} T,角部的磁感应强度为 453×10^{-4} T,角部比中心点大 95×10^{-4} T。由此可看出,中心点的磁感应强度较小,越是靠近边部磁感应强度越大,在角部磁感应强度最大,这是因为越靠近边部距离磁极越近,在角部距离磁极

最近,由于磁场在空气中的衰减非常显著,所以中心磁感应强度较小。因此,在制定电磁搅拌工艺时应以中心磁感应强度为准^[9]。

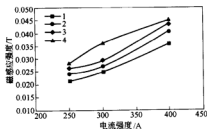


图6 结晶器同一横截面内不同点的磁感应强度与电流强度的关系
(300 mm 横截面;频率:2 Hz)

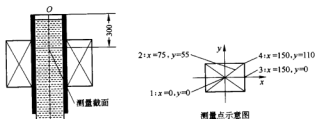


图7 测量示意图
(300 mm 横截面,频率:2 Hz)

4 结论

- (1) 结晶器纵向中心线上同一点,在频率变化情况下,磁感应强度基本与电流强度成正比。
- (2) 结晶器纵向中心线上不同点,在频率变化情

况下,磁感应强度在距结晶器上沿100 mm处较小,在300 mm处达到 352×10^{-4} T左右,在500 mm处达到最大,在 $(866 \sim 1160) \times 10^{-4}$ T范围内变化,随着中心点位置的向下移动,磁感应强度逐渐减小。

- (3) 结晶器不同横截面和不同点的磁感应强度在

结晶器上下边缘横截面处较小,在中心横截面处最大。

(4) 结晶器同一横截面上的不同点,在电流强度变化情况下,中心点的磁感应强度较小,边部较大,在角部最大。

参考文献

- 1 陈永. 连铸结晶器电磁搅拌技术. 钢铁钒钛, 2003, 24(2): 29
- 2 杨吉春, 蔡开科, 郭殿峰, 等. 结晶器电磁搅拌对重轨钢大方坯中心偏析的影响. 特殊钢, 2003, 24(3): 6
- 3 Beitelman L. Effect of mold EMS design on billet casting productivity and product quality. Canadian Metallurgical Quarterly, 1999, 38(5): 301~309
- 4 雷振照. 时谐电磁场解析方法. 北京: 科学出版社, 2000: 112
- 5 贾光霖, 庞维成. 电磁冶金原理与工艺. 沈阳: 东北大学出版社, 2003: 143
- 6 Joseph A. Rotary electromagnetic stirring for continuous casting of Billets and blooms. Iron and Steel Engineer, 1984, (7): 49
- 7 曹建刚, 丁国, 麻永林, 等. 包钢大方坯电磁搅拌器磁场特性测试分析. 包头钢铁学院学报, 2001, 20(4): 305
- 8 胡坤太, 张慧, 干勇, 等. 重钢小方坯连铸机内置式结晶器电磁搅拌器的研制. 钢铁, 2003, 38(5): 22
- 9 曹建刚, 王宝峰, 麻永林, 等. 跨结晶器电磁搅拌器磁场特性测试和分析. 特殊钢, 2002, 23(6): 6

180 mm² 方坯内置式结晶器电磁搅拌的数值模拟

陈 峰 陈伟庆 李国忠 惠 荣

(北京科技大学) (兴澄特种钢铁有限公司)

王厚生 王秋良

(中国科学院电工所)

摘 要: 利用有限元分析软件 ANSYS, 对 180 mm² 结晶器内置式电磁搅拌装置作用下钢液内的电磁场分布进行了数值模拟, 分析了不同电磁搅拌电流对结晶器内电磁场分布的影响。数值计算结果表明, 电磁搅拌电流增大, 结晶器内磁感应强度增大; 且在同一水平截面上, 电磁感应强度在截面中心较小, 靠近边缘处最大。在过强搅拌条件下, 随电磁搅拌电流的增加, 方坯出现白亮带的位置向边缘移动。

关键词: 结晶器电磁搅拌 电磁场 数值模拟

Simulation on Magnetic Fields of M-EMS in Bloom Continuous Casting

Chen Feng Chen Weiqing

(University of Science and Technology Beijing)

Li Guozhong Hui Rong

(Xingcheng Special Steel Works Co., Ltd.)

Wang Housheng Wang Qiuliang

(Institute of Electrical Engineering, Chinese Academy of Sciences)

Abstract: The electromagnetic fields in molten steel during the mold electromagnetic stirring was simulated by means of ANSYS software. Influence of the current intensity on electromagnetic fields was investigated. The result shows that the magnetic intensity is greatly enhanced with the increase of current intensity. And in the same section, the magnetic intensity is decreased from the boundary to the center. The excessive M-EMS current intensity can induce the formation of white band in bloom. Location of white band moves to the boundary of bloom with the increase of current intensity.

Keywords: M-EMS electromagnetic field numerical simulation

1 引言

结晶器电磁搅拌常用于改善连铸坯内部质量及偏析, 但国内某钢厂生产 180 mm² 中碳钢连铸坯时因电磁搅拌过强; 从铸坯低倍组织检验发现在铸坯横断面距坯壳 25 mm 处出现白亮带(负偏析), 同时在铸坯断面 1/4 处出现碳的正偏析。由于该钢种用于生产汽车轴类产品, 这些负偏析和碳的正偏析影响热处理时钢的淬火组织的均匀性。本文在电磁场理论的基础上, 运用有限元分析软件 ANSYS, 对 180 mm² 连铸内置式结晶器电磁搅拌装置在不同搅拌电流条件下的结晶器内电磁场的空间分布进行了数值计算, 分析了铸坯断面不同位置的磁感应强度的变化以及对白亮带出现位

置的影响。

2 结晶器电磁搅拌装置的结构

本文所研究的结晶器(断面 180 mm², 长度 832 mm)电磁搅拌器如图 1 所示, 其结构为内置式两相四级电磁搅拌装置。

3 磁场数学模型的建立

在建立结晶器电磁搅拌过程中电磁场的数学模型时, 一般做如下的几点假设使问题简化:

(1) 钢水是不可压缩的导电液体; (2) 钢水的密度、运动黏性系数、电导率和磁导率等物性参数为标量常数; (3) 钢水与坯壳磁导率取真空磁导率; (4) 钢水流

速远小于光速,忽略电场对电荷作用的库仑力;(5)因电磁搅拌频率为低频,故忽略位移电流;(6)磁场处于准稳态;(7)流体无极性,呈电中性^[1]。常用的数值计算所需参数如表1所示。

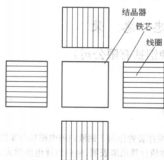


图1 电磁搅拌装置

表1 数值计算所需参数

| 物 理 量 | 取 值 |
|---|-------------------------|
| 钢液密度/ $\text{kg}\cdot\text{m}^{-3}$ | 7200 |
| 动力黏度系数/ $\text{Pa}\cdot\text{s}$ | 4.02×10^{-3} |
| 钢液电导率/ $\Omega\cdot\text{m}^{-1}$ | 7.14×10^5 |
| 铜的电导率/ $\Omega\cdot\text{m}^{-1}$ | 5.8×10^7 |
| 凝固壳的电导率/ $\Omega\cdot\text{m}^{-1}$ | 8.0×10^6 |
| 空气的电导率/ $\Omega\cdot\text{m}^{-1}$ | 8.854×10^{-12} |
| 真空磁导率/ $\text{T}\cdot\text{A}^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$ | $4\pi \times 10^{-7}$ |
| 频率/Hz | 5 |
| 相数 | 2 |
| 极数 | 4 |
| 外加磁场强度/T | 0~0.03 |

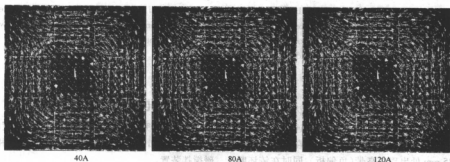


图2 不同电磁搅拌电流强度条件下的磁感应强度分布

由图2可知,该内置式结晶器电磁搅拌装置磁极之间存在严重的磁路短路现象,影响电磁搅拌功率的提高。根据文献报道,两相搅拌装置至少比三相搅拌装置需要多30%~35%的电功率。有人认为此缺点可以通过将磁极位置靠近结晶器铜管来补偿,从而提高效

率。但是因为不仅相对磁极而且邻近的磁极相互靠近,磁路越靠近,穿过两个相对磁极间铸坯的磁通越少,相邻磁极间的磁短路越多,造成磁场分布更不均匀^[5]。

根据数值计算结果,比较了不同电磁搅拌电流条

件下结晶器横截面对角线上不同位置处磁感应强度的

连铸结晶器在进行电磁搅拌时,电流频率一般较低,由麦克斯韦电磁场基本方程组和欧姆定律得到准静态电磁场方程,由式(1)~式(4)组成:

磁通连续性原理: $\nabla \cdot \mathbf{B} = 0$ (1)

全电流定律(Ampere's law): $\mathbf{J} = \nabla \times \mathbf{H}$; (2)

法拉第法则(Faraday's law): $\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\partial \mathbf{B}}{\partial t}$; (3)

欧姆法则(Ohm's law): $\mathbf{J} = \sigma(\mathbf{E} + \mathbf{v} \times \mathbf{B})$ (4)

式中 \mathbf{E} —电场强度, V/m;

\mathbf{H} —磁场强度, A/m;

\mathbf{B} —磁感应强度, T;

\mathbf{J} —电流密度, A/m²;

σ —材料的电导率, $\Omega^{-1}\cdot\text{m}^{-1}$;

\mathbf{v} —钢液流速, m/s^[2]。

4 数值计算与结果分析

电磁搅拌是利用电磁力对钢液作用,使钢液运动从而控制钢液的凝固过程。在电磁搅拌过程中,电磁力与磁感应强度的平方成正比,即 $F \propto B^2$,因此结晶器内电磁感应强度的分布是电磁搅拌工艺的一个极其重要的指标^[3]。在结晶器电磁搅拌装置有效搅拌区内,可以截取不同高度的平面对不同电磁搅拌电流条件下磁感应强度的分布进行对比。本文只在具有代表性的线圈中心处(距结晶器出口 335 mm)截取了不同电磁搅拌电流条件下的结晶器内磁感应强度的分布(如图2所示),搅拌频率固定不变,为 5 Hz。

数值计算结果表明,随着电磁搅拌电流的增大,截面相同位置处磁感应强度也相应的增大,且磁感应强度由边缘处逐渐向截面中心衰减^[4]。在同一水平截面上,铸坯角部磁场较强。

分布,如图3所示,可看出,电流对磁感应强度的影响很大,电磁搅拌电流增大,磁感应强度也相应的增强。由图3还可看出,结晶器横截面中心磁感应强度最小,向边缘延伸,磁感应强度逐渐增大。

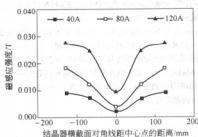


图3 不同电磁搅拌电流与磁感应强度的关系

5 结晶器电磁搅拌电流强度对白亮带位置的影响

在连铸过程中,结晶器电磁搅拌所起的主要作用是由通过交流电流的线圈产生交变电磁场,电磁场在钢液中产生涡流,并因此而产生洛伦兹力对钢液进行搅拌。由式(1)~式(4),电磁力(洛伦兹力)可表示为:

$$F = J \times B = \sigma(E + v \times B) \times B \quad (5)$$

在这种情况下,式(5)中的 $v \times B$ 项与感生电场 E 相比很小,此时可将熔体看做固体来计算其洛伦兹力:

$$F = \sigma E \times B \quad (6)$$

在凝固前沿,电磁力是驱使钢液流动的主要原因。因此较强的磁感应强度,意味着增大了电磁力,从而可显著提高熔体的流动速率。需要说明的是,尽管产生切向流动的直接原因是受到电磁力切向分量的作用,但是最大切向电磁力并非与最高切向流速出现的位置所对应。其主要原因是靠近坯壳凝固前沿的固液两相区存在着较大的黏滞力,这样就在凝固前沿形成一边界层,并且在与坯壳距离的小范围内形成最强的切向流动^[6]。

目前“白亮带”的形成主要被认为是强电磁搅拌引起的强迫流动将枝晶间富集溶质的液相冲刷出去的冲刷机理^[7]。如果电磁搅拌电流过强,铸坯横截面最高切向流速出现的位置将改变,则“白亮带”出现的位置也将随之改变。通过低倍照片以及对铸坯靠近坯壳位置处碳成分的测定,证明80 A搅拌时产生的白亮带位置(距坯壳25 mm)比120 A时(距坯壳13 mm)的白亮带位置要向里移动,如图4所示,说明随电磁搅拌电流的增加,最高切向流速出现的位置愈靠近已凝固坯壳。由图4还可看出,40 A搅拌的铸坯中枝晶向心部生长;80 A搅拌的铸坯中枝晶生长方向发生了倾斜;120 A搅拌的铸坯中枝晶生长方向发生了紊乱;说明强搅拌使得凝固前沿产生强烈流动。过强搅拌将产生白亮带(负偏析),由于电磁搅拌对钢液流动的惯性作用,将溶质元素带到铸坯内部的某一位置并凝固形成正偏析。

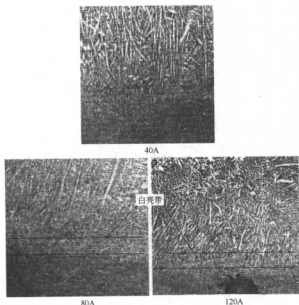


图4 不同电磁搅拌电流连铸坯低倍照片

6 结论

(1) 在结晶器同一水平截面上,不同位置的电磁感应强度不同,靠近边缘处增大,截面中心较小。

(2) 电磁搅拌电流增大,结晶器内磁感应强度增大。故在制定搅拌工艺过程中,应选择合适的电流强度,电流强度过大会造成严重的白亮带(负偏析带)。

(3) 电磁搅拌电流超过某个临界值以后,电流愈强,白亮带愈靠近铸坯壳处。

参考文献

1 刘国平. 圆坯连铸结晶器(EMS)内钢液流场研究:[学位论文]. 北

京:北京科技大学,2004

- 2 周伟,等. 小方坯连铸结晶器电磁搅拌磁场和流场的模拟仿真. 包头钢铁学院学报,1999,18(2):139~142
- 3 麻永林,贺友多,徐光尧,等. 连铸电磁搅拌器磁场的有限元分析[J]. 包头钢铁学院学报,1997,16(3):193~197
- 4 曹建刚,等. 包钢大方坯电磁搅拌器磁场特性测试分析. 包头钢铁学院学报,2001,20(4):305~308
- 5 Kunstreich S, Nove M C, Yves D. 小方坯和大方坯电磁搅拌(EMS)技术现状和指南. 意大利达涅利公司
- 6 张伟强. 金属电磁凝固原理与技术. 北京:冶金工业出版社,2004
- 7 Courl-Michel Raihe. 使用电磁搅拌时连铸坯白亮带的形成机理. 见:鞍山钢铁公司主编. 北欧钢铁译文集——铸造研究,1995:165~176(内部资料)

拉速和比水量对连铸小方坯冶金长度的影响

钱宏智¹ 张家泉¹ 魏 军² 顾兴钧² 李国光² 韩永东² 余 刚²

(1 北京科技大学 2 承德建龙钢铁有限公司)

摘 要: 铸坯冶金长度与凝固进程的预测与控制日益成为现代连铸过程质量控制的重要依据。计算表明,比水量一定,铸坯的冶金长度随拉速成线性增加。拉速提高,铸坯冶金长度也随之成比例增加;拉速一定时,铸坯的冶金长度随比水量的增加而减少,但减少的程度随比水量的增加逐渐趋缓。用比水量难以经济有效地控制冶金长度,高效连铸应该相应地增加铸机长度。

关键词: 小方坯 冶金长度 拉速 二冷比水量

Effect of Casting Speed and Water Flow Rate on the Metallurgical Length of Continuously Cast Billets

Qian Hongzhi¹ Zhang Jiaquan¹ Wei Jun² Gu Xingjun²

Li Guoguang² Han Yongdong² Yu Gang²

(1 University of Science and Technology Beijing 2 Chengde Jianlong Iron and Steel Co., Ltd.)

Abstract: The metallurgical length or solidification progress is a key factor for the quality control during present continuous casting process. It is shown by the aid of heat transfer model, for given secondary cooling water flow rate, the metallurgical length of continuously cast billet increases linearly with casting speed. For a given casting speed, however, the metallurgical length decreases with the increase of water flow rates, but in a decayed way. It is pointed out accordingly that it is not an economic or effective way to control the metallurgical length by an enhanced water spraying intensity, the length of casting machine should be increased accordingly for high speed casting revamping.

Keywords: continuously cast billet metallurgical length casting speed water flow rate for secondary cooling

1 引言

长期以来,关于连铸过程传热与凝固的研究已开展了大量工作,对钢水在结晶器和二冷区内凝固行为的认识已成为提高连铸生产效率和铸坯质量的重要依据^[1,2]。一般认为,具有足够坯壳厚度的带液芯铸坯自结晶器进入二冷区后,打到铸坯表面的喷雾水滴把铸坯表面的热量带走,从而使铸坯内部液芯和表面形成很大的温度梯度,于是,热量不断从铸坯内部传到铸坯表面,使铸坯在二冷区得以高效传热与凝固。铸坯在二冷区内的冷却途径涉及:(1)高温铸坯表面辐射带走的热量;(2)喷雾水滴蒸发带走热量;(3)喷淋水加热带走热量;(4)辊子与铸坯接触传导带走的热量。而小方坯由于断面小及其铸流设备的特点,在二冷却区的冷

却方式主要为前两种形式。

至今为止,连铸过程的两冷控制主要基于对铸坯表面温度的控制,坯壳厚度和冶金长度多是作为约束条件来考虑,不作为直接控制参数。由于材料固有的热惰性,铸坯凝固进程或凝固终点的变化要明显滞后其表面温度的变化,且两者间没有严格的对应关系。近年来,随着连铸高效化发展以及过程控制手段的进步,对连铸过程铸坯凝固进程或凝固终点的在线掌握显得日益重要。传热分析表明,影响铸坯液芯长度的因素有很多,如拉速、二冷比水量、钢水成分、浇铸过热度等。本文结合某六流小方坯连铸机的工艺参数,基于传热数模重点分析拉坯速度与二冷比水量对小方坯冶金长度的影响规律。该铸机的主要参数如表1和表2所示。

表1 连铸机操作参数

| 钢 种 | 铸机半径/m | 断 面 /mm ² ·mm | 流 数 | 过热度/℃ | 拉速/m·min ⁻¹ | | 连浇炉次 | 浇铸时间/min | |
|-----|--------|-----------------------------|-----|-------|------------------------|------|------|----------|------|
| | | | | | 最 大 | 最 小 | | 最 大 | 最 小 |
| 中碳钢 | 10 | 155×155 | 6 | 25±5 | 2.70 | 2.50 | 16 | 43.2 | 46.7 |

表2 铸机参数

| 冷区区段 | 一次冷却区 | | 二次冷却 | | | | 空冷区 |
|-------|---------|------|----------------|---------|-------|--------|-------|
| | 结晶器长 | 有效高度 | 二冷一区 | 二冷二区 | 二冷三区 | 二冷四区 | |
| 角度 | | | 2.442° | 12.974° | 13.3° | 15.03° | 43.3° |
| 长度/mm | 1000 | 100 | 426 | 2264 | 2321 | 2623 | 7557 |
| 冷却方式 | 水冷 | | 全水冷却,全锥喷嘴 | | | | 空冷 |
| 冷却水量 | 130m³/h | | 1.7/1.45 kg/kg | | | | |

2 方坯连铸过程数学模型

2.1 方坯连铸热传导控制微分方程

依据方坯连铸过程的特点,进行合理假设,根据能量守恒定律,取铸坯1/4或1/8截面,建立铸坯凝固的二维非稳态传热数学模型,即运动坐标系下的二维切片法^[5-8]。切片在弯月面处产生,以拉坯速度向下移动,依次通过结晶器、二冷区和空冷区。

经过以上简化,铸坯凝固的二维非稳态传热控制方程为:

$$\rho_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k \frac{\partial T}{\partial y} \right) + q \quad (1)$$

式中 T ——铸坯表面温度,℃;

c_p ——钢的定压热容, J/(kg·℃);

k ——钢的导热系数, W/(m·℃);

t ——时间, s;

q ——钢的凝固潜热, J/kg。

在数值求解过程中采用合适时间步长可利用等效热容法消去 q , 简化控制方程。根据温度和相变, 使用对应合适的热物性, 式(1)同时适用于铸坯的液、固相、液固两相区。

2.2 传热控制微分方程定解条件

本方程的定解条件包括材料的物理条件、模型的初始条件和边界条件。

这些条件与控制微分方程一起描述了一个具体铸坯导热问题。每项条件不准确都会影响模型的计算精度。以下将从边界条件的角度分析其对模型可靠性的影响。

材料的物理条件, 即材料的热物性参数, 包括材料液相、固相和两相区的定压热容、导热系数、密度、液相线和固相线等。本文采用中碳钢——45号钢的热物性参数代入方程。

初始条件: $t = 0$ 时, 结晶器弯月面处钢水温度等于浇铸温度, 即 $T(x, y, z) = T_c$ 。

边界条件: (1) 铸坯中心可以认为为中心对称轴的绝热边界; (2) 微元体在不同的冷却区铸坯表面有不同的表面热流 q_s 。结晶器内第二类边界条件; 二冷区采用第三类边界条件。边界条件设定如图1所示。在

采用有限差分法求解微分方程时关于边界条件的处理在文献[9]中已有详细讨论, 本文不再赘述。

传热微分方程与材料物理参数、初始条件和边界条件一起就构成了铸坯传热数学模型。根据假设条件, 利用显格式有限差分法(FDM)来求解传热微分方程。

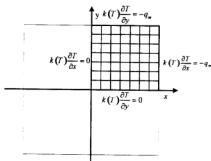


图1 铸坯横断面方向边界条件设定

3 结果分析

3.1 拉速对液芯长度的影响

利用模型计算出不同工艺参数条件下的铸坯凝固情况, 结合生产现场分析典型工况下不同拉速对小方坯凝固的影响。在典型拉速工况下, 进行了模型计算, 得出铸坯处于不同位置时, 沿横断面方向上温度场分布, 进而计算出结晶器坯壳厚度、铸坯表面温度以及铸坯凝固过程中坯壳厚度和液相穴的长度。

为了说明拉速对 155 mm × 155 mm 方坯液芯长度的影响, 本部分采用比水量为 1.45 L/kg, 拉速为 2.0~2.7 m/min, 计算不同拉速下铸坯温度场和液芯长度(见图2)。

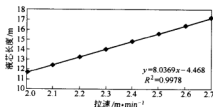


图2 不同拉速下的液芯长度

从计算结果来看,随着拉速的增加,比水量不变的情况下,液芯几乎呈线性增加。图2定量地给出了液芯长度随拉速增加的变化趋势。这种线性关系也可以通过推导以下简化公式获得其线性表达式。20世纪30年代,捷克斯洛伐克工程师 Chvorinov 推导出钢水在连铸机内凝固坯壳厚度 d 与凝固时间 t 遵从平方定律^[3],即:

$$d = \sqrt{\frac{2\lambda(T_s - T_{sr})}{\rho L_f}} \sqrt{t} \quad (2)$$

式中 d ——凝固坯壳厚度, m;
 λ ——坯壳导热系数, W/(m·K);
 T_s ——凝固温度, K;
 T_{sr} ——凝固坯壳表面温度, K;
 ρ ——坯壳密度, kg/m³;
 L_f ——凝固潜热, J/kg。

当 $d = 0.155/2$ m 时, 铸坯全部凝固, 此时:

$$t_{si} = \frac{(0.155/2)^2 \rho L_f}{2\lambda(T_s - T_{sr})}$$

则铸坯的液芯长度:

$$L_{li} = t_{si} v = \frac{(0.155/2)^2 \rho L_f}{2\lambda(T_s - T_{sr})} v \quad (3)$$

由此式可见, 液芯长度与拉速成一次关系。拉速增加, 液芯长度也随之增长。这与根据铸坯凝固数学模型计算出的结果是一致的。

3.2 比水量对液芯长度的影响

比水量是工程上为了计算方便而提出的概念, 常用它来表示二冷强度, 即单位时间内二冷水消耗量与通过二冷区铸坯质量的比值:

$$\delta = \frac{Q}{A_{up}} \quad (4)$$

式中 δ ——比水量, L/kg;
 Q ——二冷喷水量, L/min;

A ——铸坯横断面面积, m²;

v ——拉速, m/min;

ρ ——铸坯密度, kg/m³。

严格上来说, 比水量不能够确切地表示二冷的冷却能力, 因为它并没有考虑冷却面积因素, 但是对同一断面的铸坯来说, 可以不用考虑面积的影响。对于该铸机, 中碳钢采用 1.45 L/kg 比水量, 为了研究比水量对铸坯液芯长度的影响, 计算时比水量变化范围为 1.00~1.7 L/kg, 拉速选择 2.6 m/min。二冷区采用全水全锥喷嘴, 根据喷嘴型号, 模型选择换热系数与水流密度关系式为^[4]:

$$h = 0.42 w^{0.351} \quad (5)$$

根据铸坯温度场数学模型, 计算不同比水量下温度场分布, 得出比水量与液芯长度之间的关系, 见图3。

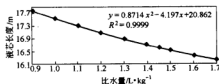
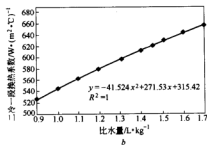
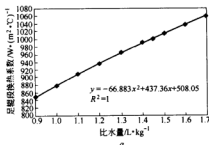


图3 不同比水量下液芯长度(拉速为 2.6 m/min)

从图3可见, 随着比水量的增加, 液芯长度减少, 但液芯长度随比水量增大而减少的趋势并不显著。导致这一结果的原因主要来源于喷嘴的热态流量特性, 当水量增大后, 由于指数关系(指数小于1), 换热系数随比水量的增加逐渐趋缓。拉速恒定, 消除了“热滞后”的影响, 可获得比水量与二冷各段换热系数之间的关系, 如图4所示, 即随比水量的增加二冷各段的换热系数的增加均逐渐趋缓。可见, 用比水量难以经济有效地控制冶金长度, 高效连铸应该相应地增加铸机长度。



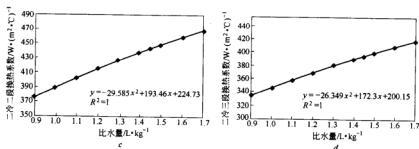


图4 不同比水量下的二冷各段换热系数

4 结论

铸坯冶金长度与凝固进程的预测与控制是现代连铸过程质量控制的重要依据。计算表明,一定比水量,铸坯的冶金长度随拉速成线性增加。拉速提高,铸坯冶金长度也随之成比例增加;拉速一定时,铸坯的冶金长度随比水量的增加而减少,但减少的程度随比水量的增加逐渐趋缓。用比水量难以经济有效地控制冶金长度,高效连铸应该相应地增加铸机长度。

参考文献

- 1 Minkar E A. Mathematical heat transfer model for solidification of continuously cast steel slabs. *Trans. TMS-AIME*, 1967, 239: 1747~1753
- 2 Brimacombe J K. Design of continuous casting machines based on a heat-flow analysis: state-of-the art review. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 1976, 15(2): 1~13
- 3 蔡开科,程士富. 连续铸钢原理与工艺. 北京:冶金工业出版社, 1994
- 4 Cai Kaike, Yang Jichen. Investigation of heat transfer in the spray cooling of continuous casting. *Journal of University of Science and Technology Beijing*, 1989, 11(6): 510~515
- 5 Brimacombe J K, Samarasekera I V, Mahapatra R B. Basic knowledge and the achievement of quality in continuous casting. In: *Proceedings of 6th International Iron and Steel Congress*, Vol. 3, Nagoya, Japan, 1990: 246~255
- 6 Lally B, Biegler L, Hensein H. Finite difference heat transfer modeling for continuous casting. *Metallurgical Transactions B*, 1990, 21B(8): 761~770
- 7 Chandra S, Brimacombe J K, Samarasekera I V. Mould-strand interaction in continuous casting of steel billets, part3: mould heat transfer and taper. *Ironmaking and Steelmaking*, 1993, 20(2): 104~112
- 8 Laitinen E, Neittaanmaki P. On numerical simulation of the continuous casting process. *J. Eng. Mathematics*, 1988, 22: 335~354
- 9 钱宏智,张家泉,等. 连铸二冷配水模型可靠性的研究. 见:中国金属学会连续铸钢分会,中冶连铸工程技术股份有限公司. 连铸二次冷却技术交流会论文汇编,甘肃,酒泉, 2005: 18~26 (内部资料)

新钢板坯连铸二冷分析研究

李明发

张炯明

(新余钢铁公司)

(北京科技大学)

摘 要:通过对新钢公司炼钢厂典型钢种(包括普碳钢 Q235 和低合金高强度钢 Q345 两类)连铸 210 mm 厚板坯液芯测定及二冷段铸坯表面温度测量,确定了不同拉速下的凝固终点,并根据测试结果,对新钢连铸 210 mm 板坯二冷情况进行相关分析。

关键词:板坯连铸 二冷配水 凝固终点

Study on the Secondary Cooling of Slab Casting in Xinyu Steel

Li Mingfa

Zhang Jiongming

(Xinyu Iron and Steel Co., Ltd.)

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: The solidified shell depth and slab surface temperature of typical steel grades such as Q235 and Q345 have been measured, the position of solidification end has been got in various casting speed. From the measuring result, the secondary cooling parameters have been analyzed.

Keywords: slab continuous casting water distribution of secondary cooling solidification end

1 引言

新钢公司炼钢厂生产的 210 mm 厚度板坯自投产以来存在一些内部与表面质量问题,影响铸机的质量和产量。准确了解整个二冷区铸坯表面温度的分布、不同位置的凝固坯壳厚度^[1],对于分析缺陷的形成、二冷配水制度的优劣、制定配水方案,以及验证板坯连铸凝固模型、提出避免缺陷的形成的措施,都能提供一个

可靠的依据^[2]。

2 铸坯凝固坯壳厚度、表面温度的测量

结合现场生产实际情况,采用“射钉法”来测定连铸坯在二冷区不同位置的凝固坯壳厚度。

2.1 坯壳厚度测量结果

射钉试样测试结果及工况条件见表 1 和表 2。

表 1 新钢连铸板坯射钉试验结果

| 炉 号 | 钢 种 | 射钉位置/mm | | 坯壳厚度/mm | 液芯厚度/mm | 备 注 |
|-------|------|---------|--------|---------|---------|---------|
| | | 纵 向 | 横 向 | | | |
| 8-408 | Q235 | 6 号出口 | 距边 450 | 80 | 50 | 加工失误有记录 |
| 8-408 | Q235 | 7 号出口 | 距边 536 | 95 | 20 | |
| 8-408 | Q235 | 8 号出口 | 距边 576 | 105 | 0 | |
| 8-409 | Q235 | 6 号出口 | 距边 450 | 90 | 30 | |
| 8-409 | Q235 | 7 号出口 | 距边 536 | 100 | 10 | |
| 8-409 | Q235 | 8 号出口 | 距边 576 | 105 | 0 | |
| 7-542 | Q345 | 6 号出口 | 距边 450 | >70 | <70 | 加工失误 |
| 7-542 | Q345 | 7 号出口 | 距边 536 | 91 | 28 | |
| 7-542 | Q345 | 8 号出口 | 距边 576 | 105 | 0 | |
| 8-375 | Q345 | 6 号出口 | 距边 450 | 90 | 30 | |
| 8-375 | Q345 | 7 号出口 | 距边 536 | 96 | 18 | |
| 8-375 | Q345 | 8 号出口 | 距边 576 | 105 | 0 | |

表2 射钉试验对应工艺参数表

| 炉号 | 断面/mm×mm | 钢种 | 拉速/m·min ⁻¹ | 中包温度/℃ | 射钉位置 |
|-------|----------|------|------------------------|--------|------|
| 8-408 | 1400×210 | Q235 | 1.1 | 1551 | 6号出口 |
| 8-408 | 1400×210 | Q235 | 1.1 | 1551 | 7号出口 |
| 8-408 | 1400×210 | Q235 | 1.1 | 1554 | 8号出口 |
| 8-409 | 1400×210 | Q235 | 1.15 | 1545 | 6号出口 |
| 8-409 | 1400×210 | Q235 | 1.15 | 1543 | 7号出口 |
| 8-409 | 1400×210 | Q235 | 1.15 | 1545 | 8号出口 |
| 7-542 | 1400×210 | Q345 | 1.19 | 1540 | 6号出口 |
| 7-542 | 1400×210 | Q345 | 1.26 | 1528 | 7号出口 |
| 7-542 | 1400×210 | Q345 | 1.26 | 1525 | 8号出口 |
| 8-375 | 1400×210 | Q345 | 1.1 | 1534 | 6号出口 |
| 8-375 | 1400×210 | Q345 | 1.14 | 1540 | 7号出口 |
| 8-375 | 1400×210 | Q345 | 1.14 | 1528 | 8号出口 |

2.2 铸坯表面温度测量结果(表3)

表3 铸坯表面测温结果

| 工 况 | | 8-408, Q235, 拉速为 1.1m/min | 8-409, Q235, 拉速为 1.15m/min | 7-542, Q345, 拉速为 1.19~1.26m/min | 8-375, Q345, 拉速为 1.1~1.14m/min |
|-------------------|-------|------------------------------|-------------------------------|---------------------------------------|--------------------------------------|
| 位 置 | 位 置 | 温度平均值/℃ | | | |
| 纵 向 | 横 向 | | | | |
| 5 段出口 13658 mm | 边部 | 802 | 861 | 825.4 | 805.3 |
| | 1/4 处 | 873.4 | 917.7 | 894.4 | 865 |
| | 中部 | 897.2 | 915 | 896.8 | 845 |
| 6 段出口 15660 mm | 边部 | 814 | 796.2 | 840.8 | 785 |
| | 1/4 处 | 938 | 947 | 941.8 | 900 |
| | 中部 | 942.8 | 954 | 932 | 895 |
| 7 段出口 17660 mm | 边部 | 810.6 | 833.4 | 830.4 | 773.4 |
| | 1/4 处 | 962 | 964 | 945.2 | 922 |
| | 中部 | 992.4 | 977 | 960 | 899.1 |
| 8 段出口 19780 mm | 边部 | 780.6 | 818.3 | 811.6 | 767 |
| | 1/4 处 | 983 | 983 | 977 | 938.7 |
| | 中部 | 986.6 | 991 | 983.6 | 949 |
| 9 段出口 21800 mm | 边部 | 775.6 | 820 | 828.6 | 751.8 |
| | 1/4 处 | 989.8 | 1005.1 | 961 | 966 |
| | 中部 | 1000.4 | 1008 | 986.4 | 973 |

3 二冷配水制度分析

3.1 铸坯液芯凝固终点位置

根据液相穴凝固前沿释放出的潜热等于凝固坯壳的传导传热的原理^[3],二冷区坯壳的生长服从平方根定律,即:

$$d_s = K\sqrt{t} = K\sqrt{\frac{Z}{u_s}} \quad (1)$$

式中 d_s ——凝固坯壳厚度,mm;
 K ——综合凝固系数,mm/min^{1/2};
 t ——凝固时间,min;
 Z ——铸坯的纵向离弯月面的位置,mm;
 u_s ——拉速,mm/min。

但是,在多次实际凝固坯壳测定中发现,在凝固后期有加速凝固的趋势,本研究中对系数 K 进行了修正^[4],得到与实际非常符合的结果。

图1—图4为不同拉速Q235、Q345钢的凝固坯壳

厚度计算值与实测值的对比。

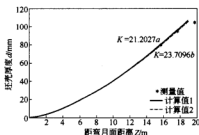


图1 Q235 坯壳凝固趋势(拉速为 1.1 m/min)

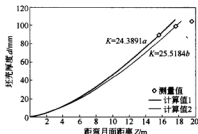


图2 Q235 坯壳凝固趋势(拉速为 1.15 m/min)

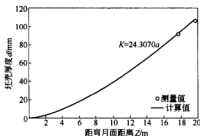


图3 Q345 坯壳凝固趋势(拉速为 1.26 m/min)

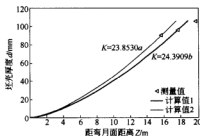


图4 Q345 坯壳凝固趋势(拉速为 1.11~1.14 m/min)

对于拉速为 1.1 m/min 的 Q235 低碳钢铸坯,铸坯完全凝固的位置在 19 m 左右,即在第 8 冷却段中部完

全凝固。对于拉速为 1.15 m/min 的 Q235 低碳钢铸坯,按两种凝固系数计算可得,铸坯完全凝固位置在 17.7~18.5 m 之间,说明该断面铸坯凝固终点仍然在第 8 冷却段内。

对于拉速为 1.26 m/min 的 Q345 铸坯,铸坯完全凝固的位置在 19.5 m 左右,即在第 8 冷却段出口前完全凝固。拉速变化范围为 1.1~1.14 m/min 时, Q345 铸坯完全凝固位置在 17.5~18.9 m 之间,说明该断面铸坯凝固终点在第 7 冷却段出口前至第 8 冷却段之间。

3.2 铸坯表面温度分布

典型 Q235、Q345 钢在两种拉速条件下铸坯表面温度沿拉坯方向温度变化分别见图 5~图 8。

图 5 为 Q235 铸坯表面温度沿拉坯方向温度变化关系图。由图可以看出,从 5 段出口到 9 段铸坯内弧大部分区域表面温度基本一致,表面温度表现为缓慢“返温”,但边角部温度一直很低,在 770~820℃ 之间。铸坯整个内弧面平均温度在 900℃ 左右。

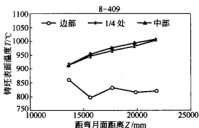


图5 1.1 m/min 拉速条件下 Q235 铸坯表面温度分布

如图 6 所示,拉速由 1.1 m/min 提至 1.15 m/min 后,铸坯温度变化趋势基本不变,但边部温度有所提高,在 800~860℃ 之间。在整个测温范围内,铸坯表面中心温度与 1/4 处温度接近。铸坯整个内弧面平均温度在 900~920℃ 之间。

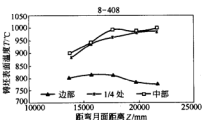


图6 1.15 m/min 拉速条件下 Q235 铸坯表面温度分布

对于 Q345 钢,两种拉速条件下的铸坯表面温度变化趋势也比较近似,而且拉速的提高并未使表面中心和表面 1/4 处温度有显著提高,但铸坯表面边部温

度提高了约 50℃,如图 7 和图 8 所示。

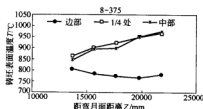


图 7 1.10~1.14 m/min 拉速条件下 Q345 铸坯表面温度分布

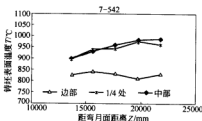


图 8 1.19~1.26 m/min 拉速条件下 Q345 铸坯表面温度分布

3.3 二冷分析研究

根据液芯测定结果分析可知,新钢板坯连铸机矫直段为第 8 扇形段(距弯月面 17663~19871 mm),而所有 210 mm×1400 mm 板坯的液芯凝固终点都在 8 段范围内。采用带液芯矫直能够提高拉速、增加产量,但同时也增加了铸坯产生裂纹的危险性,对于浇铸裂纹敏感性钢种,更应引起足够重视。此外,铸坯在第 5

扇形段~第 8 扇形段可能产生鼓肚。鼓肚对铸坯质量有很大的影响,在夹持辊下的坯壳内表面处,鼓肚引起的拉伸变形量最大,容易在该处使铸坯产生内裂。

从表面温度情况来看,矫直段铸坯表面除边角部以外的大部分区域温度都在 900℃ 左右,铸坯表面温度基本均匀,铸坯表面温度回升情况缓慢。但是存在两个明显的问题,一是所有断面铸坯的边角部温度偏低,温度在 800℃ 左右;二是 1/4 处与铸坯边部的温差过大,达到 150℃ 以上。这两个问题可能带来的后果是,边角部由于矫直温度过低造成边角部裂纹的发生,距边 1/4 处温度过高造成由局部鼓肚变形引起的裂纹缺陷。

4 结论

- (1) 目前二冷制度属于比较合理的范围,不宜做大幅度调整;
- (2) 新钢板坯连铸机矫直段为第 8 扇形段(距弯月面 17663~19871 mm),而所有 210 mm×1400 mm 板坯的液芯凝固终点都在 8 段范围内;
- (3) 为进一步提高铸机作业率、铸坯质量,在铸机的上部、矫直段等辊子受力较大的区段采用分节辊,或者整个铸机辊列全部采用分节辊。

参考文献

- 1 陈永.含钒微合金化重轨钢连铸二冷技术的研究.钢铁,2003,38(9):19~21
- 2 蔡开科.连铸二冷区凝固传热及冷却控制.河南冶金,2003,11(1),1~10
- 3 梁爱生,曹晓兵.连铸坯二冷区目标温度曲线的确定.重型机械,1999,(6):19~22
- 4 栗伟,朱国森,王新华.连铸坯液相穴长度的测定研究.北京科技大学学报,2003,25(4):315~318

连铸小方坯二冷控制参数优化与应用

王东柱¹ 张家泉¹

顾兴钧² 魏 军² 韩永东² 李国光² 余 刚²

(1 北京科技大学 2 承德建龙钢铁有限公司)

摘 要:二冷控制的主要目的在于对连铸过程的均衡冷却与凝固控制,减少铸坯的变形与裂纹倾向。模型与试验研究表明,基于表面目标温度法优化二冷强度、水量分布和改进二冷水表对改善小方坯常用的比水量法二冷控制效果是有效的。此外,工艺优化的效果与设备状态的保证密切相关,如铸流夹持设备和喷嘴的对弧与对中精度以及喷嘴的实际流量特性和工作状态。

关键词:小方坯连铸 二冷比水量 质量

Modification of the Secondary Cooling Strategy for Continuously Cast Billets

Wang Dongzhu¹ Zhang Jiaquan¹

Gu Xingjun² Wei Jun² Han Yongdong² Li Guoguang² Yu Gang²

(1 University of Science and Technology Beijing 2 Chengde Jianlong Iron and Steel Co., Ltd.)

Abstract: The strategy of secondary cooling for continuous casting processes should be designed for homogeneous cooling and solidification control, with which the deformation and crack tendency of casting products will be under control. It has been revealed in the paper that the water allocation through the optimization of the secondary cooling according to predetermined surface aimed temperatures is helpful to modify the conventional cooling water flowrate strategy for billet casting. Moreover, the casting machine should be guaranteed in good conditions for any benefits expected from the improvement of cooling practice, which includes the alignment of holding rolls, the proper positioned spraying nozzles with the stable flowrate.

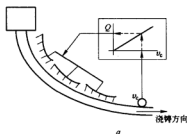
Keywords: continuously cast billet secondary cooling water flowrate quality

1 引言

连铸二冷却技术对生产过程顺行、产品质量和生产效率均有重要影响。连铸凝固数学模型不仅用于铸坯凝固进程、冶金长度的计算分析^[1-3],也是优化二冷水量和分配比、实现铸坯均匀冷却和提高产品质量的重要工具。Suzuki^[4]等人系统研究了从熔点 T_m ~ 600℃ 钢在连铸主要温度区间的高温力学术性,揭示了钢在高温时的热塑性变化规律,为二冷制度的确定提供了科学依据。目前常用的二冷控制模型有比例控制法(见图1a)、参数控制法、目标表面温度动态控制法等(见图1b)^[5,6],其主要目的均是基于对连铸过程的均衡冷却与凝固控制,减少铸坯的变形与裂纹倾向。但目前国内钢厂连铸二冷控制水平还参差不齐。

某炼钢厂现有 R10m5 机 5 流合金钢方坯连铸机 1 台,浇铸断面为 150 mm × 150 mm、200 mm × 200

mm、165 mm × 225 mm,二冷配水为比例控制。由于其配水参数不尽合理,造成铸坯冷却过程中回温较大,影响了产品质量;此外,原有控制模型适应钢种和断面较少,不能满足新钢种开发、浇注断面多样化和产品质量要求提高的要求。本研究试图在现有控制模型的基础上,根据连铸二冷控制原理,优化配水参数,达到提高铸坯质量的目的。



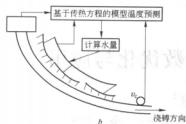


图1 二冷控制模型示意图

a—比例控制法; b—目标表面温度动态控制法

2 二冷控制模型参数优化

2.1 目前二冷设备和控制模型分析

当前铸机二冷分为Ⅰ、Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ四个冷却区:Ⅰ区为足辊段,采用全水冷却;Ⅱ、Ⅲ、Ⅳ区采用气雾冷却,目前生产中Ⅳ区取消,二冷控制采用比水量法。

生产过程中,开浇之前用户首先通过人机界面将铸坯断面、浇铸钢种和比水量等设定值设定好,然后二冷水控制系统通过以太网将设定值传递给控制器,控制器根据设定值在存储器选出相应的配水表,即在一定比水量的情况下总管水量在各冷却区分配比例。控制器在一个控制周期内监测实际生产过程中的实时拉速并依据比水量给出总管水量,最后根据水表将水量分配给各冷却区,并进入下一个控制周期。

当前二冷系统存在以下缺陷:(1)原比水量设定依据一般的冶金准则,没有可靠的依据,实际冷却强度不尽合理。(2)由于受原有铸机产品大纲的限制,二冷控制模型和现场冷却设备不能适应当前多断面、多钢种的需要;或不能和拉速很好的匹配,不能适应工艺条件的正常改变。(3)经常需要人为凭经验修订参数,难以保证对铸坯合理冷却,经常导致铸坯出现脱方、内裂、缩孔、疏松等质量问题。

2.2 几种二冷控制原理的比较分析与综合应用

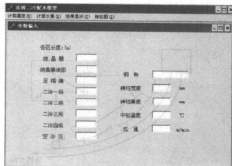
比例控制法:采用 $Q = Kv$ (Q 为喷水量, v 为拉

速, K 为系数)确定各冷却段的水量。总水量与拉速度呈线性关系,实质即是比水量法。该方法对冶金长度控制有效,难以实现对二冷各段温度的合理控制。此外,当拉速突然发生变化时,水量也随之突然改变,将引起铸坯表面温度波动大,容易产生裂纹。因此,比水量法要确保铸坯质量必须对过程各段水量分配进行严格限定。比例控制法原理简单,对控制设备要求也较低,长期以来是常规小方坯二冷控制的主要控制依据,也是先进二冷控制系统设计中常用的备用冷却模式。

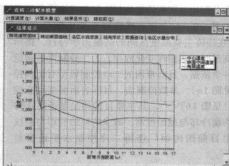
参数控制法:根据钢种,按离线模型计算出的水量与拉速的优化关系,即 $Q = Ax^2 + Bx + C$ 一元二次方程进行配水。这种控制方法的思路是先制定适合用于某些钢种的目标表面温度曲线,由此找出铸坯表面实际温度符合目标温度时各冷却循环水路的控制参数 A_i, B_i, C_i 。将这些参数预先存于控制计算机或智能仪表内,浇注时选取对应钢种的控制参数,根据拉速自动控制各回路冷却水量。但这种控制为静态控制,对生产条件的应变能力较差,只能适用于温度和拉速相对稳定的情况。参数控制法冷却强度的变化相对平缓,常推荐用于对冷却强度比较敏感的合金钢铸机和大方坯、板坯铸机。

目标表面温度动态控制:考虑钢种、拉速及浇铸状态,由二冷水控制数学模型在线实时每隔一段时间计算一次铸坯的表面温度,并与考虑了二冷水配水原则所预先设定的目标表面温度进行比较,根据比较的差值结果给出各段冷却水量,使得铸坯的表面温度与目标的目标表面温度相吻合。目标表面温度控制对参数设置和在线计算能力的要求较高,从理论上讲可以逼近任何给定的目标控制温度,是现代铸机二冷控制比较先进的方法。

通过比较分析并考虑该厂生产实际,我们提出基于目标温度法确定水量的比例控制法。即,用目标表面温度法计算二冷水配水量分配等参数,然后通过重新设置原有模型参数(如比水量和各段水量分配)实现优化二冷。对冶炼工艺和钢种进行实验分析整理后,建立了适合本厂的新二冷水配水模型。图2为软件输入和输出界面。



a



b

图2 二冷模型软件输入界面(a)和输出界面(b)

3 参数改进的热试结果比较

针对钢种特点,依据目标温度理论用二冷模型对连铸二冷参数进行优化,并用优化的参数改进原二冷水表。计算所用基本参数如表1所示。现场进行了一个浇次的热试,并通过低倍实验跟踪对比试验结果。

表1 铸机基本参数

| 项目 | 参数 | 项目 | 参数 |
|----------|------|------------------------|----------------|
| 铸机形式/m | R10 | 钢种 | Q235 |
| 结晶器长度/mm | 850 | 断面/mm ² ·mm | 150×150 |
| 二冷段分区 | 三段冷却 | 比水量/L·kg ⁻¹ | 0.8(原)/0.96(新) |
| 矫直方式 | 连续矫直 | 拉速/m·min ⁻¹ | 1.9 |

经计算发现,原有水量设置明显不合理(见图3a),足辊段水量偏大,后面冷却区水量偏小,致使铸坯表面温度回升严重,影响了产品质量。而经过优化后的水量趋于合理(见图3b),温降曲线也比较均匀,铸坯二、三冷却区表面温升得到很好控制。

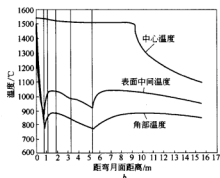
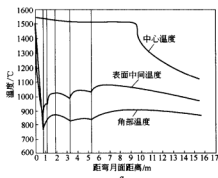


图3 原配水冷却特性(a)和优化配水冷却特性(b)

表2 配水参数改进前后方坯低倍结果

| 炉号 | 流号① | 低倍检测结果 |
|------|-----|-------------------|
| 2883 | 1 | 有横裂纹0.5级,中心缩孔0.5级 |
| | 5 | 横裂纹1级,中心缩孔0.5级 |
| 2884 | 1 | 横裂纹小于0.5级 |
| | 5 | 横裂纹小于0.5级 |
| 2885 | 1 | 缩孔1级 |
| | 5 | 裂纹小于0.5级 |
| 2886 | 1 | 完好 |
| | 5 | 裂纹小于0.5级 |
| 2887 | 1 | 完好 |
| | 5 | 裂纹小于0.5级 |
| 2888 | 1 | 横裂纹小于0.5级 |
| | 5 | 裂纹0.5级 |

① 1为试验改进流,5为原始工艺对比流。

依据模型计算结果,将比水量和二冷各段分配加以改进。按照上述基本参数热试之前首先对设备进行冷试,调节相关设备使其基本满足了新设定参数要求。热试过程中没有发现异常情况,并依次取了跟踪低倍样分析效果,见表2。

从现场和低倍结果反映来看,模型优化起到了一定效果,缺陷数量和程度有不同程度的下降。但试验过程中同时也发现还存在一些设备与布置方面的问题:由图3b可见,目前的三段冷却长度偏短(相对10m弧),铸坯在矫直前经过很长空冷区回温仍比较大,所以进一步优化需恢复第四段,保证冷却效果;对喷嘴性能进行测试,在使用中的喷嘴中共取10个样,结果发现有5个喷嘴的喷射角度变小,设计角度是65°,使用过程中由于精度变化,实际角度分别是:58°、58°、53°、53°和45°。替换下的喷嘴取3个样,有两个喷射角度变小,为30°、53°;还有一个完全堵塞。因此,提高二冷水质、改进喷嘴型号以保证二冷制度的执行效果也是同样重要的。此外,铸流夹持设备和喷嘴的对弧与对中精度也需要进一步的提高和保证。

4 结论

(1) 比例法控制原理简单,对控制设备要求低,但难以实现对二冷各段温度的合理控制;从低倍效果来看,基于表面目标温度法优化二冷强度、水量分布和二冷水表对改善小方坯常用的比水量法二冷控制效果是有效的。

(2) 工艺优化的效果还取决于设备良好的工作状态。就二冷效果而言,喷嘴的实际流量特性和状态十分重要。

参考文献

- Wilfried Heinemann. Elements of primary shell formation and secondary solidification in continuous casting of steel. Metallurgical Plant and Technology, 1981, 4: 66-83
- Lait J E, Brimacombe J K, Weinberg F. Mathematical modelling of

- heat flow in the continuous casting of steel. *Ironmaking and Steelmaking*, 1974, 1(2): 35~42
- 3 Samansekera I V, Brimacombe J K. Application of mathematical models for the improvement of billet quality. In: *Steelmaking Conference Proceedings*, 1991: 91~103
 - 4 Hirowo G, Suzuki, Satoshi Nishimura, Shigehiro Yamaguchi. Characteristics of hot ductility in steels subjected to the melting and solidification. *Transaction ISIJ*, 1982, 22: 48~56
 - 5 Keigo Okuno, Hideyuki Naruwa, Takashi Kuyibeyashi, Tsutomu Takamoto. Dynamic spray cooling control system for continuous casting. *Iron and Steel Engineer*, 1987, 4:34~38
 - 6 Osumu Kondo, et al. New dynamic spray control system for secondary cooling zone of continuous casting machine. In: *Steelmaking Conference Proceedings*, 1993: 309~314

马钢异形坯连铸机二冷制度的优化

陈高兴¹ 刘建华¹ 包燕平¹ 杜松林² 孙 维² 黄社青²

(1 北京科技大学 2 马鞍山钢铁公司)

摘 要:建立了异形坯连铸的凝固传热过程数学模型,对现有工艺参数条件下异形坯温度分布进行了模拟,模拟结果与实测温度一致;根据模拟结果,分析了现有工艺存在的问题,并对异形坯连铸机二冷制度进行了优化。

关键词:凝固传热 异形坯 二冷优化

Optimization of Secondary Cooling-Water System on Beam Blank Continuous Casting Machine in Ma Steel

Chen Gaoxing¹ Liu Jianhua¹ Bao Yanping¹ Du Songlin² Sun Wei² Huang Sheqing²

(1 University of Science and Technology Beijing 2 Maanshan Steel)

Abstract: A mathematical model about the heat transfer of beam blank solidified in continuous casting was presented, and the surface temperature was calculated, which was in accordance with the measured-value. Through the simulation of the real condition, problems in the continuous casting was found out, and the secondary cooling system on beam blank continuous casting machine was optimized.

Keywords: solidification heat-transfer beam blank secondary cooling optimization

1 引言

了解异形坯凝固传热,即铸坯内钢水流动、传热的过程,对提高异形坯生产率、改善铸坯质量有十分重要的意义。本文利用 ANSYS 商用有限元分析软件,建立了异形坯凝固传热模型,分析了马钢现有工况条件下异形坯生产存在的问题,并对马钢异形坯连铸机二冷制度进行了优化。

2 异形坯凝固传热模型

2.1 控制方程与边界条件

模型的控制方程^[1]为:

$$\rho_p \frac{\partial T}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k \frac{\partial T}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(k \frac{\partial T}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(k \frac{\partial T}{\partial z} \right) + q_v \quad (1)$$

边界条件如下:

$$(1) \text{ 结晶器: } -k \frac{\partial T}{\partial n} = \rho_w C_w W \frac{\Delta T}{\Delta m} \quad (2)$$

$$(2) \text{ 二冷区: } -k \frac{\partial T}{\partial n} = h_w (T - T_w) \quad (3)$$

(喷水区域)

$$-k \frac{\partial T}{\partial n} = \varepsilon \sigma [(T + 298)^4 - (T_w + 298)^4] \quad (4)$$

(未喷水区域)

(3) 空冷区:

$$-k \frac{\partial T}{\partial n} = \varepsilon \sigma [(T + 298)^4 - (T_w + 298)^4] \quad (5)$$

$$(4) \text{ 铸坯中心: } -k \frac{\partial T}{\partial n} = 0 \quad (6)$$

2.2 模型求解

采用有限差分方法^[1,2]求解传热模型。考虑到异形坯的对称性如图 1 所示,取其断面的 1/4 作为研究对象,如图 2 所示。

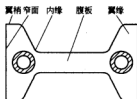


图 1 异形坯断面形状

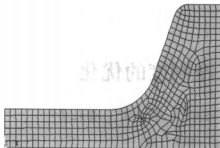


图2 热模拟有限元模型

表1 SS400 操作工艺参数记录表格

| 取 值 | 中包温度/℃ | 拉速/m·min ⁻¹ | 结晶器水量/L·min ⁻¹ | 二冷水量/L·min ⁻¹ | | | | | | |
|-----|--------|------------------------|---------------------------|--------------------------|------|------|------|------|------|------|
| | | | | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
| 平均值 | 1534 | 0.780 | 240.25 | 3.43 | 6.47 | 3.89 | 4.80 | 2.91 | 2.99 | 2.96 |
| 最大值 | 1550 | 0.82 | 243.34 | 3.48 | 6.99 | 4.66 | 5.69 | 3.13 | 3.74 | 3.75 |
| 最小值 | 1519 | 0.69 | 237.35 | 3.35 | 5.6 | 3.27 | 3.92 | 2.4 | 2.55 | 2.32 |

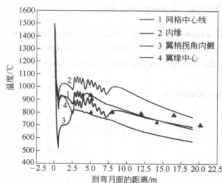
图3 SS400 异形坯各点温度变化
(▲为实测腹板中心温度)

图4~图6分别为异形坯在结晶器出口、连铸机第25、26号支撑辊处横截面温度,由图可知:

(1) 在现有工况条件下,铸坯出结晶器时坯壳平均厚度大于15 mm, R角处坯壳厚度最小,为12 mm,翼缘端部坯壳厚度最大,大于18 mm;

(2) 连铸时 SS400 异形坯还有 R 角处的表面温度处于900℃以上,满足连铸冶金原则,其余各部位均落在该钢种低温脆性区^[1,4]以内,容易引起铸坯质量缺陷;

(3) 二冷中后期表面存在较大幅度的温度波动,其腹板中心、R角、翼缘外侧中心温度波动幅度分别为400℃/m、460℃/m和575℃/m。

因此,有必要对异形坯连铸生产工艺,尤其是二冷制度进行改进。

3 计算结果与分析

表1为断面为750 mm×450 mm×120 mm,钢种为SS400的异形坯操作工艺参数。按此计算,得到异形坯腹板中心表面、内缘表面、翼梢和窄面中心表面温度在连铸过程中的变化(见图3),为验证该模型的正确性,对生产中异形坯表面温度进行了测量^[3]。结果表明,模拟温度与现场温度基本一致。

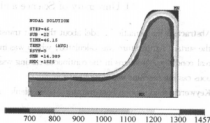


图4 出结晶器时异形坯横截面温度

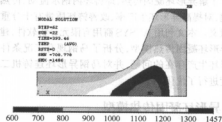


图5 异形坯横截面温度(25号支撑辊)

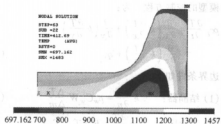


图6 异形坯横截面温度(26号支撑辊)

4 二次冷却优化

4.1 二次冷却影响因素

铸坯在二冷区的传热量中,60%左右是由喷淋水带走的,而这其中55%左右是由冷却水滴汽化带走的,其余部分是水滴吸收铸坯表面热量升温而带走的。

影响二次冷却的因素,除了浇铸钢种、拉坯速度、断面尺寸以外,冷却水流量、平均水滴直径和速度、喷嘴的特征、距离铸坯表面的距离、排布等也对二次冷却传热有很大影响^[3]。

4.2 二冷优化原则

二冷的目的是使铸坯在离开结晶器后接受连续冷却并在尽可能短的时间内完全凝固,以提高铸机的生产能力。在二冷过程中,应严格控制铸坯表面温度位于要求范围内,且波动最小,以获得良好的内外部质量。

综合考虑产量和质量两个方面的因素,二冷优化应遵循以下原则:

(1) 铸坯冷却强度合适。二冷区铸坯凝固的动力来源于铸坯内外温差,在铸坯内部,固-液界面的温度大致不变,因此,降低铸坯表面温度可提高凝固前沿推进速度,加快凝固。但冷却强度增大的范围是有限的,因为铸坯中心热量的放出速度决定于凝固坯壳的热阻,当所增加的二冷强度正好满足铸坯热量放出的最大速度时,继续增加二冷强度反而引起铸坯表面温度急剧下降,造成局部过大的热应力而导致裂纹的产生。

(2) 均匀冷却。在保证冷却强度的前提下,应避免局部铸坯表面温度降低过于剧烈而产生陡增的温度应力,诱发表面裂纹。一般要求拉坯方向温差小于200℃/m,铸坯表面横向温度小于100℃/m。在铸坯宽度和浇铸方向上,铸坯表面温度变化均匀,表面温度回升在100~150℃之间。

(3) 高效率冷却。以高的喷淋水汽化量来实现高效率冷却,未汽化的水在支撑辊之间停留时间尽可能短。

(4) 铸坯表面温度限制。整个二冷区铸坯表面温度应小于1100℃,以保证支撑辊之间形成的鼓肚量最小,但要避免在钢的低温脆性区进行矫直,通常使矫直点处铸坯表面温度大于900℃。

4.3 目标表面温度变负荷配水技术

为满足上述二冷优化原则,通常采用铸坯目标表面温度变负荷配水技术,即根据二冷冶金准则和铸坯不同成分,依据凝固传热数学模型或经验公式,确定铸坯在二冷各区的表面目标温度,根据传热理论计算出

满足二冷各区目标温度下不同拉速的二冷水量,回归出 $Q-v$ 曲线中A、B、C参数,再用计算机进行二冷水量控制;或用检测的铸坯表面温度或用传热理论计算得到的铸坯表面温度与表面目标温度相比较,直接调节二冷水量。

本文根据模拟结果,对马钢异形坯连铸机二冷制度进行了优化,根据铸坯表面温度分布和数学模型计算,在其他因素确定的条件下,确定二冷区各回路冷却水量 Q_i 和铸坯拉速 v 的关系^[2,3]为:

$$Q_i = A_i v^2 + B_i v + C_i (i = 1, 2, 3, \dots, 7) \quad (7)$$

式中 A_i, B_i, C_i ——该回路配水参数;

i ——冷却回路序号。

图7为优化后不同拉速条件下的异形坯腹板中心温度,图8为优化后的R角温度。结合两图,可知,优化后矫直辊前异形坯腹板中心表面和内缘温度均位于SS400钢高温塑性区以内,符合相关冶金准则要求^[3]。

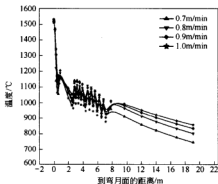


图7 优化后异形坯腹板中心温度(SS400)

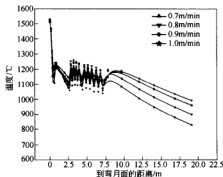


图8 优化后异形坯R角温度(SS400)

5 结论

(1) 利用有限元分析方法,建立了异形坯凝固传

热数学模型,结合现有工艺对某厂异形坯的连铸过程进行了模拟;

(2) 利用模拟结果,对二冷制度进行了优化,优化后出二冷区铸坯表面温度满足相关冶金准则要求。

参 考 文 献

- 1 王恩刚,等. 结晶器内连铸凝固过程的有限元数值模拟. 东北大学学报,1996,(4):384~387
- 2 刘旭东,谢海唯,朱苗勇,等. 连铸板坯凝固传热过程的计算机模拟. 见:连铸二冷技术交流会论文汇编,2002: 8~12(内部资料)
- 3 蔡开科. 浇注与凝固. 北京: 冶金工业出版社,1987
- 4 刘建华,包燕平,陈高兴,等. 马钢连铸异形坯表面裂纹分析. 见:第13届全国炼钢学术会议论文集,昆明,2004: 333

CSP 薄板坯连铸机液芯压下对比试验研究

阳 军¹ 苏 亮¹ 田乃媛¹ 毛新平² 林振源²

(1 北京科技大学 2 珠江钢铁有限责任公司)

摘 要:借助原位分析仪对珠钢不同压下量下高强耐蚀钢连铸薄板坯横截面的偏析和致密度进行了比较。通过对压下量为 5 mm、10 mm 和无压下条件下 C、Si、Mn、P、S、Cu、Cr、Ni、Ti 在连铸薄板坯横截面的分布分析对比及致密度对比,得知液芯压下后 C、Si、Mn、Cu、Cr、Ni 元素在铸坯中不同位置的偏析改善显著,而 Ti、P、S 元素偏析改善情况不明显。随着压下量的增加,连铸薄板坯的致密度逐渐增大。进行不同压下量后比较发现铸坯中元素的偏析在压下量为 5 mm 时得到最大改善,压下量 5 mm 对于珠钢薄板坯连铸机生产高强耐蚀钢是合理的工艺。
关键词:薄板坯 液芯压下 偏析 致密度 原位统计分布分析

The Research of Contrastive Experiments on CSP Caster with LCR

Yang Jun¹ Su Liang¹ Tian Naiyuan¹ Mao Xinping² Lin Zhenyuan²

(1 University of Science and Technology Beijing 2 Guangzhou Zhujiang Steel Co., Ltd.)

Abstract: The original position statistic distribution analysis (OPA) was introduced to compare segregation and granularity in thin slab cross section of high intensity climate-resistant steel with different reduction in Zhusteel. With the liquid core reduction, the segregation of C, Si, Mn, Cu, Cr, Ni is improved more obviously than the segregation of Ti, P and S, when the reduction is 5 mm, the most improvement is found. As the reduction increases, the granularity increases too.

Keywords: CSP liquid core reduction segregation granularity original position statistic distribution analysis

1 引言

所谓液芯压下 (liquid core reduction, LCR) 是在铸坯出结晶器下口后,对其坯施施加挤压,液芯仍保留在其中,经二冷扇形段,液芯不断收缩直至薄板坯全部凝

固。实际上是在黏稠区 (两相区) 内变形,它将导致铸坯内部晶粒破碎和滑移,可得到较细的晶粒,使得铸坯在相同轧制温度下获得更好的韧性,压下示意图见图 1^[1]。

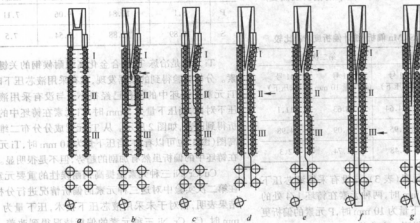


图 1 液芯压下过程示意图

为了改善铸坯内部质量以及更加灵活的在线调整铸坯厚度,珠钢在第二代 CSP 生产线上集成了液芯压下技术^[2]。本文通过分析不同压下量下生产的薄板坯的偏析情况和致密度进行比较、分析,得出采用液芯压下技术后,铸坯质量有很大的提高,且对于珠钢高强耐候钢的生产,对铸坯的质量改善作用压下量 5 mm 优于 10 mm。

2 试验方法

试验在珠江钢铁责任有限公司 CSP 生产线 2 号连铸机上进行,试验钢种为 Ti 微合金化高强耐候钢。液芯压下对比试验共做了两次:第一次压下量为 5 mm,对铸坯进行编号(1 号铸坯压下量为 5 mm,2 号未压下),沿板坯宽度方向,在 1/2 处、1/4 处及边部各取 3 个样品。样品编号为:1 号铸坯 1 号、2 号、3 号样品分别编为 11 号、12 号、13 号,2 号铸坯 1 号、2 号、3 号样品分别编为 21 号、22 号、23 号。第二次压下量为 10 mm,对铸坯进行编号(3 号铸坯压下量为 10 mm,4 号未压下),沿板坯宽度方向,在 1/2 处、边部取两个样品。样品编号为:3 号铸坯 1 号、2 号样品分别编为 31 号、32 号,4 号铸坯 1 号、2 号样品分别编为 41 号、42 号。所有样品长 100 mm,宽 50 mm,高度为铸坯厚度。

表 1 铸坯中各元素含量(%)

| 元 素 | C | Si | Mn | P | S | Ti | Cu | Cr | Ni |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 第一次 | 0.040 | 0.428 | 0.434 | 0.077 | 0.007 | 0.063 | — | — | — |
| 第二次 | 0.052 | 0.413 | 0.438 | 0.079 | 0.007 | 0.069 | 0.264 | 0.415 | 0.187 |

对于 C、Si、Mn 三种元素(表 2),与无液芯压下对比,当压下量为 5 mm 时,三种元素在铸坯中央位置的偏析得到明显改善;当压下量为 10 mm 时,C 元素的偏析改善不是很大,而 Si、Mn 元素的偏析反而更严重了。

表 2 铸坯中部 C、Si、Mn 偏析(统计偏析度/%)比较

| 元素 | 第一次试验 | | 第二次试验 | |
|----|--------------------|---------------|---------------------|---------------|
| | 11 号 (压下量 5 mm) | 21 号 (未压下) | 31 号 (压下量 10 mm) | 41 号 (未压下) |
| C | 40.9 | 144.64 | 8.63 | 11.1 |
| Si | 3.49 | 3.95 | 5.09 | 4.98 |
| Mn | 3.61 | 6.48 | 2.74 | 2.3 |

对于 S、P 两种元素(表 3),与没有采用液芯压下对比,当压下量为 5 mm 时,两种元素在铸坯 1/4 处的偏析得到改善;当压下量为 10 mm 时,P 元素的偏析更严重,S 元素的偏析得到一定改善。

对样品上与拉速方向垂直的面采用原位分析仪对 C、Si、Mn、S、P、Ti、Cu、Cr、Ni 9 种元素的偏析情况以及铸坯的致密度进行分析。

原位统计分布分析技术(original position statistic distribution analysis, OPA)是金属材料研究及质量判据的一项新技术。它不同于现有的宏观分析技术(平均含量测定)及组织结构分析技术,以测量信息的原始性、原位性及统计性为特征,反映出金属材料较大尺度范围内化学组成及组织形态的定量统计分布规律。采用该项技术可以得到金属材料中化学组成的位置分布统计信息、定量分布信息以及状态分布信息^[3]。

3 试验结果分析

3.1 偏析情况比较

主要针对 Ti 微合金化高强耐候钢中主要的 C、Si、Mn、S、P、Ti、Cu、Cr、Ni 等 9 种元素的偏析情况进行比较、分析,其中 Cu、Cr、Ni 三种元素只做未采用液芯压下技术和压下量为 10 mm 两种情况下进行比较。铸坯中各元素含量见表 1。

表 3 S、P 偏析(统计偏析度/%)比较

| 元素 | 第一次试验 | | 第二次试验 | |
|----|--------------------------|---------------------|-----------------------|------------------|
| | 12 号(压下量 5 mm, 1/4 处) | 22 号(未压下, 1/4 处) | 32 号(压下 10 mm, 边部) | 42 号(未压下, 边部) |
| P | 8.1 | 10.84 | 9.06 | 7.11 |
| S | 10.89 | 12.88 | 3.54 | 7.5 |

Ti 元素是冶炼 Ti 微合金化高强耐候钢的关键元素。分析实验得到的数据发现,没有采用液芯压下时,Ti 元素在铸坯中的偏析已经很小。与没有采用液芯压下对比,当压下量为 5 mm 时,Ti 元素在铸坯中的偏析得到改善,如图 2 所示。从 Ti 元素成分分布二维等高图(图 3)也可以看出,当压下量为 10 mm 时,Ti 元素在铸坯中的偏析虽然有加重的趋势,但不是很明显。

Cu、Cr、Ni 三种元素是提高耐候性的重要元素。在第二次实验中对这三种元素的偏析情况进行分析,结果表明,相对于未采用液芯压下技术,压下量为 10 mm 时,Cu、Cr、Ni 三种元素的偏析情况得到改善,见图 4。

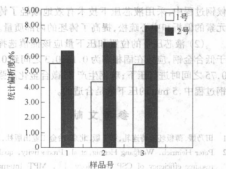
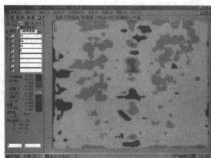
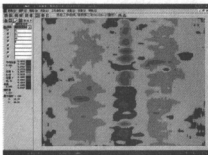


图2 Ti元素偏析比较



a



b

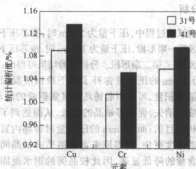
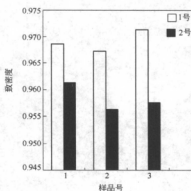
图3 样品 Ti 元素成分分布二维等高图
a—12号;b—22号

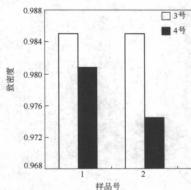
图4 Cu、Cr、Ni偏析比较

3.2 致密度比较

在不同压下量下的致密度对比(图5)中可以看出,经液芯压下后,压下5 mm和10 mm的铸坯的致密度得到了显著的改善,且压下10 mm比压下5 mm时改善更大,这说明采用液芯压下技术可以有效的减少铸坯的疏松度。



样品号



样品号

图5 致密度比较

3.3 分析

本次试验过程中,压下量为 5 mm 时,液芯压下位置在二冷区第一扇形段,压下量为 10 mm 时,液芯压下位置在二冷区第一、第二扇形段。分析试验结果可得出:

(1) 5 mm 的压下量弥补了压下段钢液凝固过程中的收缩体积量,可以引起铸坯内富集钢液的流动,加快过热度的消失,促进等轴晶的生长,从而达到了改善铸坯偏析的目的;而 10 mm 的压下量时铸坯内富集钢液的流动速度更快,使得原来富集溶质的枝晶间钢水的溶质含量的降低显著,因此枝晶间的钢水凝固后所得到的固体的溶质浓度也明显降低,从而形成了宏观的负偏析,导致铸坯偏析比无压下时更加严重^[4,5]。

(2) 采用液芯压下技术后,铸坯内部等轴晶区扩大,因此致密度得到改善。在不会导致裂纹的压下范围内,随压下量的增大,致密度增大,可有效地改善铸坯中心疏松。

4 结论

(1) 珠钢采用 CSP 流程生产 Ti 微合金化高强耐

候钢过程中,采用液芯压下技术有效地减轻了铸坯中元素的偏析和中心疏松,提高了铸坯的内部质量。

(2) 液芯压下的位置和压下量应该谨慎选择。对于低合金钢,应该在固相率为 0.1~0.3 之间到 0.65~0.75 之间同时进行压下;珠钢生产 Ti 微合金化高强耐侯钢过程中,5 mm 的压下量是合适的。

参考文献

- 1 田乃媛. 薄板坯连铸连轧, 第2版. 北京: 冶金工业出版社, 2004
- 2 Peter Heinrich, Wolfgang Herzog, et al. Productivity, quality and resource efficiency of CSP technology [J]. MPT International, 2003, (3): 88~104
- 3 王海燕. 原位统计分布分析[J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(5): 98~105
- 4 Markus Jauhola, Marko Haapala. The latest results of dynamic soft reduction in slab CC-Machine. In: Steelmaking Conference Proceedings, 2002; 201~206
- 5 Zeze M, Misumi H, Nagata S, et al. Segregation behavior and deformation behavior during soft-reduction of unsolidified steel ingot [J]. Tetsu-to-Hagane, 2001, 87(2): 71~76

浇铸过热度对轴承钢 GCr15 宏观碳偏析的影响

孙红英 成国光

(北京科技大学)

摘 要:针对轴承钢凝固过程较易出现宏观碳偏析现象,在实验室采用 10 kg 感应炉,研究了不同浇铸温度对碳偏析的影响规律。研究得出凝固初期温度在液相线以上时,随着过热度的增加,偏析越来越严重;然而凝固初期温度低于液相线温度,也就是负过热度浇铸时,也出现了较为严重的宏观碳偏析,有关这方面的研究有待进一步深入。

关键词: 轴承钢 凝固 过热度 宏观偏析

The Effect of Casting Temperatures on Carbon Macroseggregation of Bearing Steel GCr15

Sun Hongying Cheng Guoguang

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: The effect of casting temperatures on carbon macrosegregation of bearing steel has been studied in this paper with a 10 kg induction furnace melting. It is shown from different pouring temperatures that the macrosegregation becomes worse with the beginning temperature of solidification which is over liquid one is higher. However, it has been discovered that the macrosegregation of carbon is also severe when the initial solidification temperature is lower than liquid line, while is to be confirmed further and investigated deeply.

Keywords: bearing steel solidification superheat macrosegregation

1 引言

众所周知, GCr15 轴承钢由于具有较高的碳含量,容易在凝固过程中形成较为严重的宏观碳偏析,而这些严重的碳偏析往往在后期的加热、轧制过程中,很难得到有效地消除,从而会对成品钢材的质量带来不良影响。

要有效地降低钢在凝固过程中的碳偏析,国内外进行了大量的研究^[1-3],也提出和采用了许多新技术,如电磁搅拌技术、轻压下技术等,取得了较好的效果。但是,连铸的基本工艺参数(如浇铸温度、拉速等),对钢的偏析行为会带来至关重要的影响。低过热度浇铸会减轻钢在连铸过程中的宏观偏析,目前已经得到了广泛认可。

本文通过实验来研究不同的浇铸温度,对轴承钢中的宏观碳偏析的影响规律,为工业性生产改进连铸坯质量、降低碳偏析提供參考。

2 研究方法

实验试样取自国内某特殊钢厂 GCr15 轴承钢棒材,然后在 10 kg 中频感应炉重熔,控制出钢前炉内温度,浇铸成小钢锭。

根据需要,分成三种不同浇铸温度的方案:第一种为高温浇铸, 1600℃, 样号为 1 号;第二种为中温浇铸, 1560℃, 样号为 2 号;第三种为低温浇铸, 1497℃, 样号为 3 号。在每根小钢锭上距离帽口 55 mm 处,截取厚度为 25 mm 的试样(φ72 mm),如图 1 所示。对所得试样磨平、抛光、酸浸实验、观察低倍组织,然后对试样进行钻孔(φ5 mm)如图 2 所示。取钢屑分析碳含量。根据所得数据画出碳含量与碳偏析比的分布图,根据图线找出宏观碳偏析的基本规律。

3 研究结果

3.1 1 号、2 号、3 号试样低倍组织对比

图 3~图 5 分别为 1 号、2 号、3 号试样低倍组织。

由图 3 可以看出,除了边部激冷层是等轴晶外,往内柱状晶发达,并且延伸到中心部位。有较少的中心等轴晶。

从图 4 可以观察到,试样外圈是激冷层,向内是细小的柱状晶,中心部位出现了小区域的等轴晶。

从图 5 可以观察到,试样的外圈是激冷层,内部几乎全部为等轴晶,但结构不致密,在中心区域出现了较大范围的疏松。

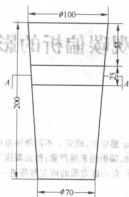


图1 试样截取示意图

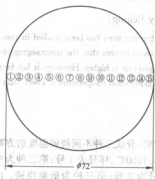


图2 取点位置示意图

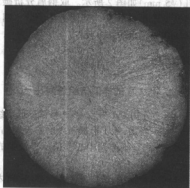


图3 1号试样低倍组织(出钢温度 1600°C)

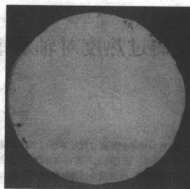


图4 2号试样低倍组织(出钢温度 1560°C)

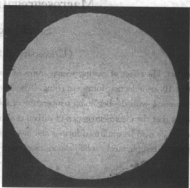


图5 3号试样低倍组织(出钢温度 1497°C)

3.2 1号、2号、3号试样的碳含量、碳偏析比分布图线与偏析比均方差分析

图6和图7为1号、2号、3号试样碳含量与偏析比分布图。在不同温度下,碳含量均出现了较大的波动。总的来说,在中心区域附近(24~40 mm),碳含量较高,呈现较大的正偏析。而与其相邻的周围出现了碳的负偏析。这与通常的中心处出现正偏析的观点相一致。

值得注意的是,温度对轴承钢碳偏析起到了非常大的影响作用,当高温浇铸($T_{\text{浇}} = 1600^{\circ}\text{C}$)时,出现了较为严重的偏析。随着浇铸温度的下降, $T_{\text{浇}} = 1560^{\circ}\text{C}$ 时,碳偏析得到明显改善。这与传统的温度对碳偏析的影响规律一致。但是浇铸温度进一步下降, $T_{\text{浇}} = 1497^{\circ}\text{C}$ 时,反而出现了严重的宏观碳偏析。这种现象从未见过报道。

图8为偏析比均方差(DEVSQ:各数据点与数据均值点之差的平方和)分布图,对三个不同浇铸温度进行方差分析,对偏析规律进一步说明,结果发现了同样

的偏析规律,较高浇铸温度($T_{\text{浇}}=1600^{\circ}\text{C}$)、较低浇铸温度($T_{\text{浇}}=1497^{\circ}\text{C}$),对碳的宏观偏析均不利。

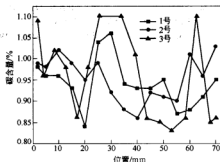


图6 1号、2号、3号的碳含量分布图

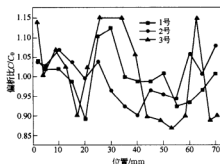


图7 1号、2号、3号碳偏析比分布图

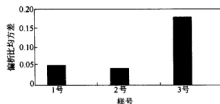


图8 1号、2号、3号偏析比均方差

4 分析与讨论

4.1 过热度影响宏观碳偏析的基本规律

引用金属凝固过程中溶质分布方程^[5]:

$$C_s^* = K_0 C_0 (1 - f_s) \frac{k_0 - 1}{q} \quad (1)$$

式中, K_0 为固液交界面的平衡分配系数; C_0 为开始凝固时钢液的浓度; f_s 为凝固相率; $q = (1 - \beta)(1 - \bar{v}/u)$, q 为合金凝固收缩率 β 、凝固速度 u 和液体流动速度 \bar{v} 的函数,对溶质的分布起决定性作用。在合金成

分一定的情况下, β 值一定,则 q 值取决于 u 与 \bar{v} ,因此, u 与 \bar{v} 是影响枝晶偏析的外部因素中决定性环节^[6]。同时 $u = \epsilon/\Delta T$,决定于冷却速度 ϵ 和过热度 ΔT 。因此,过热度是影响宏观碳偏析的很重要的因素。

为了便于讨论, ϵ 取值范围是 $0.001 \sim 100^{\circ}\text{C}/\text{s}$; \bar{v} 的取值范围是 $100 \sim 0.0001 \text{ cm/s}$;取 $K_0 = 0.36$; $C_0 = 1.0$; $\beta = 0.06$ ^[7]。

图9为过热度取不同值, $\Delta T_1 = 10^{\circ}\text{C}$; $\Delta T_2 = 20^{\circ}\text{C}$; $\Delta T_3 = 50^{\circ}\text{C}$; $\Delta T_4 = 100^{\circ}\text{C}$ 时, C_s^* 与 f_s 的关系。由图9可以看出,浇铸过热度越小,宏观碳偏析程度越小。

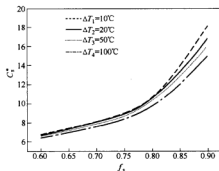


图9 不同过热度对碳偏析的影响

4.2 关于极低过热度浇铸的讨论

以上是过热度对宏观碳偏析的影响的一般规律,过热度越大,碳的宏观偏析越大。轴承钢液相线温度 $T_L = 1464^{\circ}\text{C}$,固液温度区为 $1320 \sim 1464^{\circ}\text{C}$ 。结合本实验的条件,所测得的温度是出钢时炉内温度,在浇铸时温降为 70°C 左右,因此,对应于3炉不同浇铸温度来说,在浇铸模内的凝固温度为:1号, $T_{1\text{凝}} = 1530^{\circ}\text{C}$;2号, $T_{2\text{凝}} = 1490^{\circ}\text{C}$;3号, $T_{3\text{凝}} = 1427^{\circ}\text{C}$ 。其对应的过热度分别为 $\Delta T_1 = 66^{\circ}\text{C}$, $\Delta T_2 = 26^{\circ}\text{C}$, $\Delta T_3 = -33^{\circ}\text{C}$,因此,3号试样已经在较大的负过热度区,在这里看到了大区域的等轴晶,但出现了较大的宏观偏析。这可能与等轴晶较为粗大有关。有关这方面的研究尚没有得到报道,需要进一步深入研究。

5 结论

本文通过考察轴承钢不同的浇铸温度,研究钢中碳偏析的影响规律。研究得出以下结论:

(1)当凝固开始温度在液相温度以上时,随着过热度的增加,偏析变得严重,符合传统凝固模型的偏析规律。

(2)当凝固开始温度低于液相线温度,也就是负过热度浇铸时,尽管出现了较大比例等轴晶的凝固组

织,但是碳偏析较为严重。这可能与等轴晶较为粗大有关,有关这方面的研究有待进一步深入。

参考文献

- 1 Research Article Transactions ISIJ, 1972, 12: 102~111
- 2 Scand. J. Metallurgy, 1983, 12: 3~12

- 3 VOLUME 25B, FEBRUAR, 1994: 123~133
- 4 Proceedings of the Sixth International Iron and Steel Congress. ISIJ, Nagoya, 1990: 264~270
- 5 胡汉超. 金属凝固原理. 北京: 机械工业出版社, 141~143
- 6 蔡开科. 浇注与凝固. 北京: 冶金工业出版社, 1987: 133
- 7 陈家祥. 炼钢常用图表数据手册. 北京: 冶金工业出版社, 1984: 454

连铸坯不同凝固区域宏观偏析的研究

曾涛 张炯明 王新华 姜敏

(北京科技大学)

摘 要:为改善矩形连铸坯的内部质量,针对 180 mm×220 mm 连铸坯,对其横截面的凝固组织和不同凝固区域的元素分布情况进行了研究,结果表明硫元素的偏析要比碳元素的偏析情况严重,且在不同凝固区域呈现了不同的偏析规律。在等轴晶区的中心出现 C、S 最大正偏析;在距中心 25 mm 范围内开始出现负偏析,在距中心 15 mm 左右出现最大负偏析,且出现负偏析及最大负偏析的位置距中心的距离均比板坯的大。并且,在内弧一侧的柱晶区或柱晶区与中心等轴晶区的交界处,也出现了正偏析,这为改善连铸坯的内部质量提供了依据。

关键词:凝固 组织 宏观偏析

Research on Macrosegregation in Different Solidification Zones of Rectangular Bloom

Zeng Tao Zhang Jiongming Wang Xinhua Jiang Min

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: In order to improve the inner quality of rectangular bloom, the solidification structure of the 180 mm×220 mm rectangular bloom horizontal section and elements distribution of different solidification zones have been studied in this paper. It is concluded that the macrosegregation of the element S is heavier than the element C's and there are different macrosegregation regularities of different solidification zones. The biggest positive segregation of both C and S were located at the center of the equiaxed zone; it started to show negative segregation at the place which is 25 mm far away from the center, the biggest negative segregation was showed at the place which is 15 mm far away from the center. The distances are bigger than billet's. Furthermore, in the columnar zone or at the junction of the columnar and equiaxed zones of the inside curve, the positive segregation was showed too. Thus, it provides the basis for improving the inner quality of rectangular bloom.

Keywords: solidification structure macrosegregation

1 引言

连铸过程中,连铸坯的一个主要的内部缺陷是溶质元素的宏观偏析。通常,钢中一些合金元素在固相中的溶解度比在液相中低。因此,随凝固的进行,溶质原子富集于凝固前沿的液相中,并通过扩散和对流进行再分布,进而导致铸件微观和宏观化学成分的变化。在连铸坯生产中,中心偏析会造成产品机械性能不均匀,从而降低了产品质量^[1]。由于溶质在固态中的扩散系数很低,偏析很难在凝固完成以后减轻或消除^[2]。

因此,研究矩形坯的凝固组织和偏析原理显得非常重要。前人对这两方面结合在一起的研究很少,本文针对石钢产非调质矩形坯,对其凝固组织和偏析情况进行了分析研究。

2 研究方法

2.1 试样

实验试样取自石家庄钢厂生产的 180 mm×220 mm 连铸坯,表 1 为实验钢种的化学成分。

表 1 试样的化学成分(%)

| 炉号 | C | Si | Mn | P | S | Al ₀ | T[O] | N |
|---------|------|-----|------|--------|-------|-----------------|--------|--------|
| 4306255 | 0.43 | 0.3 | 1.08 | 0.0066 | 0.018 | 0.016 | 0.0011 | 0.006 |
| 4306256 | 0.42 | 0.3 | 1.18 | 0.005 | 0.018 | 0.016 | 0.0011 | 0.0063 |

2.2 实验方法

热酸浸法研究铸坯的凝固组织,将铸坯试样在1:1盐酸水溶液中在80℃浸蚀20 min,图1灰色面为酸浸面,然后对其进行拍照,并进行分析。

将酸浸过的铸坯试样表面进行清洁处理后,用 $\phi 3$ mm的钻头取化学分析试样。在中心区,每隔5 mm取一试样;在柱状晶区,每隔10 mm取一试样;边部50 mm范围内,每隔15~20 mm取一个试样。对试样进行C、S化学分析。图1为取样示意图。

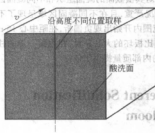


图1 取样示意图



图3 4306256炉次试样的低倍组织照片

方向等轴晶区长度比在45%左右,铸坯宽度方向等轴晶区长度比为65%左右,横截面等轴晶比例约为26.35%。三个晶区的相对宽窄可随金属和合金的不同以及冷凝条件的差异而变化^[4]。图4为凝固组织放大图片,柱状晶枝晶长度约为10 mm左右的居多,最长有15 mm左右。

3 结果与讨论

图2和图3分别为两个试验炉次铸坯横截面的低倍组织照片。两个炉次试样的实验结果基本一致。

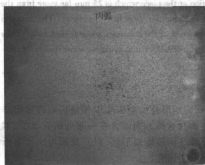


图2 4306255炉次试样的低倍组织照片

根据YB 4002—91低倍组织评级图,中心疏松小于1级,中心偏析小于1级,缩孔为1级,在中心可见长度为10 mm左右的缩孔残余,角部裂纹为1级,边部裂纹小于1级;在边缘,特别是棱角处,清晰可见一些大小不等的裂纹,有长度为10 mm左右的裂纹,其中5~8 mm的裂纹居多,也有更细小的裂纹,未见中间裂纹和中心裂纹。中心可见点状偏析。

铸坯的宏观凝固组织自表面至中心可大致分为3个区域,即激冷层、柱状晶区以及等轴晶区^[3]。如不考虑铸坯表层的微细激冷层厚度,则本次试验铸坯厚度

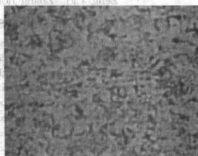


图4 局部凝固组织(a)等轴晶组织(b)柱状晶组织

枝晶生长过程中,由于根部溶质的富集产生“缩颈”并熔断、脱落的现象已经被许多实验证实, Jackson提出了被熔断的枝晶形成中心等轴晶区的理论^[5]。介

万奇等通过实验发现,被熔断的枝晶被液流带入液相区,成为中心等轴晶区晶核的来源^[6]。

一般的讲,等轴晶结构致密,晶界面积大,杂质和缺陷分布比较分散,且各晶粒之间位向也各不相同,故性能均匀而稳定,没有方向性;而柱状晶由于其晶体具有明显的方向性,容易导致中心偏析、中心疏松和中心裂纹等缺陷,且加工能力差。所以在金属和合金凝固过程中尽可能抑制柱状晶区的发展,并促使等轴晶区扩大,促进等轴晶晶粒细化^[4]。具有包晶转变的钢,等轴晶区有明显的增大^[7],当 $C=0.17\% \rightarrow 0.53\%$ 凝固时发生包晶反应^[7],因为本实验试样的 C 含量在这一范围内,凝固时发生了包晶反应,所以此试样的等轴晶比例相对较高。

图5 铸坯试样偏析系数分布图。

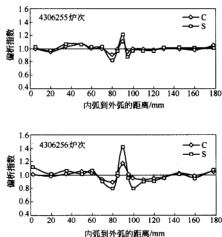


图5 铸坯试样偏析系数分布图

结合试样的低倍组织照片我们可以看到,两个炉次的实验结果呈现了相同的规律,硫的偏析要比碳的偏析情况严重,C,S都在中心处出现最大正偏析;在距中心25 mm范围内开始出现元素负偏析,在距中心15 mm左右出现元素最大负偏析,出现负偏析及最大负偏析的位置距中心的距离均比板坯的大。一般板坯是在距中心15 mm范围内出现负偏析,在距中心7~9 mm范围内出现最大负偏析^[8],这可能与矩形坯的四面水冷有关;在距内弧20~65 mm左右的范围内,即在弧一侧的柱晶区或柱晶区与中心等轴晶区的交界处呈现正偏析,而外弧一侧的对应区域,C,S元素的含量在其平均含量上下波动,或呈现微小负偏析,没有呈现正偏析。

4306255 炉次试样的 C,S 的最大正偏析指数分别为1.111、1.211;最大负偏析指数分别为0.911、

0.823;4306256 炉次试样的 C,S 的最大正偏析指数分别为1.174、1.417;最大负偏析指数分别为0.892、0.810。

偏析是由于在凝固过程中被隔离开的液体和固体的相对运动或流动造成的。多数的合金元素在固相中的溶解度都比液相中的小,在冷却过程中,溶质在液相中富集,导致在初生固相中溶质含量很低^[2],偏析便形成了。

偏析产生的原因不仅如此,被熔断的枝晶被液流带入液相区也是某些凝固区域产生偏析的原因。在本次实验结果中,在内弧一侧的柱晶区或柱晶区与中心等轴晶区的交界处,C,S呈现正偏析。凝固前沿矩形坯表面向心部不断推进,当凝固进行到柱晶区前端时,被熔断的枝晶在钢液中由于重力的作用不断下沉,因而很可能在外弧一侧沉积,C,S元素的含量在其平均含量上下波动,或呈现微小负偏析;而在内弧的柱晶区,由于纯净的枝晶不断熔断,富含杂质的钢液不断填充,因而呈现了正偏析。

当凝固进行到柱晶区末端,枝晶前端仍然不断熔断,此时,熔断的枝晶前端会在中心位置沉积,形成中心区域等轴晶的形核核心;随着凝固的进行,当达到某个位置时,生长较快的树枝晶开始与中心线位置的等轴晶接触;此时,凝固收缩会造成残留钢液流动,处于树枝晶晶间位置、富集C,S组元的钢液被抽吸到铸坯中心附近;由于等轴晶的阻碍作用,被抽吸至铸坯中心附近的钢液不能发生向树枝晶根部的回流^[8],因此就形成了中心正偏析以及中心两侧负偏析。

4 结论

(1) 石钢产非调质钢的低倍组织较好,缺陷较轻,凝固过程中发生了包晶反应,等轴晶比例较大。

(2) 硫的偏析要比碳的偏析情况严重,C,S都在中心处出现最大正偏析;在距中心25 mm范围内开始出现负偏析,在距中心15 mm左右出现最大负偏析,且出现负偏析及最大负偏析的位置距中心的距离均比板坯的大。

(3) 在内弧一侧的柱晶区或柱晶区与中心等轴晶区的交界处出现正偏析,由于凝固前端被熔断的较纯净的枝晶被液流带入液相区,并在外弧一侧沉积造成的。

(4) 中心正偏析以及中心两侧的负偏析是由于凝固收缩使残留钢液流动,处于树枝晶晶间位置、富集溶质组元的钢液被抽吸到铸坯中心附近,并不能发生向树枝晶根部的回流造成的。

参考文献

- 1 李宝宽. 板坯连铸中心线偏析的预测模型. 东北大学学报, 2001, 22(6)
- 2 Beckermann C. Macrosegregation. Encyclopedia of Materials: Science and Technology: 4733~4739
- 3 李京社, 阎红军, 李士琦. 120 mm×120 mm 连铸小方坯轻压下技术的应用. 特殊钢, 2002, 23(6)
- 4 宋维锡. 金属学. 北京: 冶金工业出版社, 1989: 118
- 5 Jackson K A, Hunt J D, Uhlmann D R, Szwarc T P. On the origin of the equiaxed zone in castings. Transactions of the Metallurgical Society of AIME, 1966, 236: 149~158
- 6 周尧和, 胡壮麒, 介万奇. 凝固技术. 北京: 机械工业出版社, 1998: 96~98
- 7 蔡开科. 浇注与凝固. 北京: 冶金工业出版社, 1987: 55~56
- 8 朱国森. 板坯三角区裂纹和中心线裂纹的形成机制与控制. [博士学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2005

薄板坯生产深冲钢中洁净度研究

张彦欣 张炯明 王新华 王万军 李 云

(北京科技大学)

摘 要:针对国内某钢厂采用转炉—LF精炼—FTSC工艺生产的薄板坯出现的质量问题,在不同阶段进行取样,采用常规化学分析、扫描电镜等研究方法,分别从夹杂物的形貌、成分、大小以及试样中总氧量和氮含量等方面进行观察、分析和评价,得出:钢液从钢包进入中间包过程中存在较为严重的二次氧化问题,在流程中的不同阶段钢中 Al_2O_3 夹杂物的数量不同。这一研究结果为提高铸坯质量提供了理论依据。

关键词:薄板坯 夹杂物 洁净度

Research the Purity of Deep Punching Steel of Thin Slab

Zhang Yanxin Zhang Jiongming Wang Xinhua Wang Wanjuan Li Yun

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: To resolve the quality problems of the thin slab produced by BOF—LF—FTSC process in a certain domestic steel work, samples have been taken from liquid steel at different process and analyzed by normal chemical analysis, SEM and so forth. The morphology, composition and the size of the inclusions as well as the $T[O]$ and $[N]$ have been observed, analyzed and evaluated. It concluded that there exists heavier reoxidation during the liquid steel charge into the tundish from the ladle and in different stage of the process there is a variety amount of alumina inclusions. It provides the theoretical basis for the improvement of the thin slab quality.

Keywords: thin slab inclusions purity

1 引言

薄板坯技术在世界范围内得到了广泛关注和迅猛发展。预计,在未来5年内,我国的薄板坯产能将突破2500万 $t^{[1]}$ 。优质冷轧钢板对钢水洁净度和铸坯非金属夹杂物含量控制要求很严,目前优质冷轧钢板冶金绝大多数采用BOF—RH(或CAS)—常规板坯连铸工艺,国内外在采用薄板坯连铸生产优质冷轧钢板方面均尚缺少成熟经验。为了尽快地攻克采用LF—FTSC薄板坯连铸生产优质冷轧钢板铸坯的关键技术,通过现场实验对某钢厂采用转炉—LF精炼—FTSC薄板坯连铸工艺生产的低碳铝镇静钢的洁净度和钢中非金属夹杂物开展了较系统的分析研究,了解炼钢过程不同阶段非金属夹杂物数量、尺寸、形貌和组成的变化,才能最终获得理想的产品 $^{[2]}$ 。

2 低碳铝镇静钢生产工艺流程

低碳铝镇静钢的生产工艺流程为:180 t 转炉→脱氧、合金化→180 t 精炼炉→薄板坯连铸。对本次试验采用铁水在转炉炼钢前进行喷吹镁粉脱硫预处理,然

后在180 t 顶底复吹转炉进行炼钢。转炉出钢后在钢水包运至LF精炼工位,LF精炼开始加热前,向钢水喂铝线进行深脱氧。LF精炼后向钢水喂钙铁线进行夹杂物球化处理。钢包至中间包采用长水口保护浇注,中间包至结晶器采用浸入式水口保护浇注,浇铸断面尺寸为1520 mm \times 900 mm。

3 实验及结果

本实验共试验了3个炉次,从转炉出钢—精炼—连铸的整个生产过程中,均从每个工序取钢、渣样,采用化学分析、扫描电镜等多种分析检验方法,综合评定钢中非金属夹杂物的含量及钢水洁净度,找出满足生产低碳铝镇静钢要求的冶金工艺参数。

3.1 钢水中的 $T[O]$ 、 $[N]$ 含量分析

所取三炉试样中钢中溶解氧含量如表1所示,从表1可以看出,三炉钢终点钢水的氧含量变化很大,最大相差0.023%,表明转炉出钢终点氧含量控制稳定性还有待提高。在精炼进站处氧含量稍有下降,到精炼过程时,LF精炼结束氧含量降到0.005%~0.003%。

表1 转炉出钢至精炼过程中氧含量变化

| 取样部位 | 取样时间 | 第一炉/% | 取样时间 | 第二炉/% | 取样时间 | 第三炉/% |
|------|--------|---------|--------|---------|--------|--------|
| LD终点 | LD终点 | 0.0860 | LD终点 | 0.0770 | LD终点 | 0.1000 |
| LD出钢 | 0 min | 0.0430 | 0 min | 0.0500 | 0 min | |
| LF | 20 min | 0.0055 | 24 min | 0.0048 | 15 min | 0.0036 |
| LF | 36 min | 0.00577 | 28 min | 0.00483 | 27 min | 0.0038 |
| LF | 41 min | 0.0052 | 32 min | 0.0031 | 34 min | 0.0027 |

图1和图2分别给出了LF精炼结束后钢水试样、中间包钢水和铸坯试样的T[O]含量和[N]含量的变化,其中中间包钢水试样的T[O]和[N]为浇铸过程每炉提取5个钢水试样的平均值。

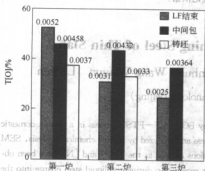


图1 不同工序钢[T]含量变化

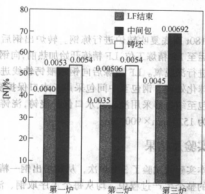


图2 不同工序钢[N]含量变化

可以看到,与中间包钢水试样T[O]含量相比,铸坯试样的T[O]含量平均降低0.0008%~0.0010%,这与传统板坯连铸浇铸低碳镇静钢的结果基本一致。由图1看到,本次试验的三个炉次中,除第一炉中间包钢水T[O]低于LF精炼结束时钢水T[O]之外,其他两个炉次中间包钢水T[O]均明显高于LF精炼结束时钢水的T[O]含量,这主要是由于保护浇铸不当,发生较为严重的二次氧化造成的。

由图2可以看到,铸坯[N]含量较中间包钢水[N]含量没有明显提高,表明在中间包—结晶器之间;保护浇铸的问题不大。而从LF结束到中间包过程中钢水的氮含量有显著的增加;三炉钢平均钢中氮含量增加0.00058%,表明这个过程钢水的二次氧化比较严重。

3.2 钢中的非金属夹杂物分析

图3为本次试验三个炉次LF精炼过程钢中非金属夹杂物成分的变化趋势图,作图时将夹杂物CaO、CaS、 Al_2O_3 和MnO四个组元含量之和取为100%,忽略了其他低含量组元。可以看到,精炼开始前,夹杂物含较高的MnO,主要分布在该假三元系的上半成分区。加入铝脱氧后,夹杂物组成向右下角的 Al_2O_3 区域集中。在LF精炼一段时间后(精炼中期),除 Al_2O_3 夹杂物之外,钢中生成了一些CaO- Al_2O_3 夹杂物。而LF精炼结束前进行了钙处理后,钢中非金属夹杂物几乎全部转化为CaO- Al_2O_3 系或CaO-CaS- Al_2O_3 系夹杂物,其中 Al_2O_3 含量在20%~80%之间变化,但主要集中在40%~60%之间的区域。以下对LF精炼前和LF精炼过程钢中非金属夹杂物组成的上述变化加以分析讨论。

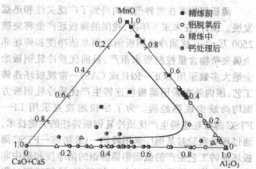
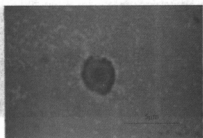
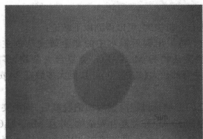


图3 LF精炼过程钢中夹杂物组成的变化趋势

在出钢过程向钢水中加入了600~680 kg铝锰铁合金,钢中生成许多MnO- Al_2O_3 复合夹杂物。此外,钢水中还有许多MnO类夹杂物。LF精炼前钢中的夹杂物多呈球状,尺寸有的较大(超过50 μm),但大多数在20 μm 以下。图4是精炼之前的典型非金属夹杂物。



a



b

图4 精炼之前钢水试样中的非金属夹杂物
a— MnO_2 ; b— $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnO}$

精炼开始后向钢液中喂入铝线,铝脱氧后夹杂物成分有所改变,除个别 $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{MnS}$ 类夹杂物和硅酸盐类夹杂物之外,主要为 Al_2O_3 类夹杂物。 Al_2O_3 类夹杂物呈块状,尺寸大多在 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ 之间。

由于铝具备非常强的脱氧能力,在 $2 \sim 3 \text{ min}$ 之内,钢液溶解氧 $[\text{O}]$ 即会降低至 $0.0004\% \sim 0.0005\%$ 。图5为Gaye^[3]根据 $[\text{Al}]$ 、 $[\text{Si}]$ 、 $[\text{Mn}]$ 脱氧热力学计算得到的 1600°C 下不同脱氧产物的优势区图,可以看到,铝脱氧钢中的脱氧产物主要为 Al_2O_3 。图6为精炼喂铝线之后典型的非金属夹杂物。

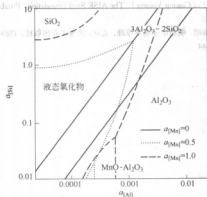
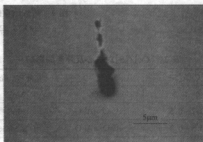


图5 Fe-Al-Si-Mn-O系优势区图

LF精炼结束前对钢水进行钙处理,利用 CaO 与 Al_2O_3 间强的结合能力,将钢中 Al_2O_3 夹杂物转变为低熔点的钙铝酸盐类夹杂物,防止水口粘结堵塞等问题。实验结果表明,钢液进行喂线钙处理后,钢中绝大多数 Al_2O_3 类夹杂物已转变为 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 类夹杂物或 $\text{CaO-CaS-Al}_2\text{O}_3$ 类复合夹杂物。此时夹杂物尺寸多数在 $20 \mu\text{m}$ 以下。图7为精炼结束时典型的非金属夹杂物。



a



b

图6 精炼过程铝脱氧之后的非金属夹杂物

a— $13\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{MnO}$; b— Al_2O_3

对铝脱氧钢进行钙处理,生成的 CaS 通常会和 $m\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ 夹杂物复合在一起,复合夹杂物的中心是钙铝酸盐,外壳为低熔点的硫化物,研究^[4]表明, $[\text{Ca}]$ 含量与 $[\text{S}]$ 含量的比值对复合夹杂物的核心及外壳的成分有重要的影响,如表2所示。当 $[\text{Ca}]/[\text{S}] = 0 \sim 0.2$ 时, $[\text{Ca}]$ 不参与脱氧和脱硫,而是 $[\text{Al}]$ 参与脱氧, $[\text{Mn}]$ 参与脱硫, $[\text{Ca}]$ 不能控制夹杂物的形态及组成。当 $[\text{Ca}]/[\text{S}] = 0.2 \sim 0.5$ 时, $[\text{Ca}]$ 使 Al_2O_3 夹杂物变性,但不与 MnS 作用。当 $[\text{Ca}]/[\text{S}] = 0.5 \sim 0.7$ 时, $[\text{Ca}]$ 与 Al_2O_3 作用同时与 MnS 也进行反应。 $[\text{Ca}]/[\text{S}]$ 再大时, $[\text{Ca}]$ 除继续对 Al_2O_3 变性外,还全部取代 Mn 形成 CaS 。本次试验LF钙处理后,钢液 $[\text{Ca}]/[\text{S}]$ 比在 0.2 左右,但复合夹杂物中的硫化物主要为 CaS ,没有发现还有 MnS 存在。

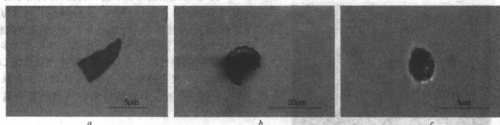


图7 精炼结束时钙处理后钢水中非金属夹杂物

a— Al_2O_3 ; b— $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{CaO}$; c— $2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} \cdot \text{CaS}$

表2 [Ca]/[S]对核心及外壳的影响

| [Ca]/[S] | 核 心 | 外 壳 |
|----------|--|----------------------------------|
| 0~0.2 | Al_2O_3 | MnS |
| 0.2~0.5 | $m\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ | MnS |
| 0.5~0.7 | $m\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ | $(\text{Ca}, \text{Mn})\text{S}$ |
| 1~2 | $m\text{CaO} \cdot n\text{Al}_2\text{O}_3$ | CaS |

开浇初期中间包钢水试样中的非金属夹杂物主要为钙铝酸盐类夹杂物和 Al_2O_3 类夹杂物。但是,与LF精炼喂线结束后,钢水中主要为钙铝酸盐类夹杂物相比,中间包钢水试样中 Al_2O_3 类夹杂物的比率显著增加,这是由于开浇时发生严重的二次氧化造成的。

此后中间包钢水试样中也主要为三类夹杂物:(1)块状 Al_2O_3 类夹杂物;(2)球状钙铝酸盐类夹杂物;(3)CaS与钙铝酸盐结合的 $\text{CaS} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO}$ 复合夹杂物。尺寸在 $25 \mu\text{m}$ 以下。

铸坯试样中的夹杂物主要为 Al_2O_3 类夹杂物和钙铝酸盐或 $\text{CaO} \cdot \text{CaS} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 复合夹杂物。 Al_2O_3 类夹杂物呈块状,尺寸在 $5 \sim 20 \mu\text{m}$; 钙铝酸盐或 $\text{CaO} \cdot \text{CaS} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 复合夹杂物多呈球状,尺寸很小,多数在 $10 \mu\text{m}$ 以下。

4 结论

通过对本钢厂转炉厂现行生产工艺条件下,所取钢水试样进行金相分析,发现钢水中非金属夹杂物主要为钙铝酸盐类夹杂物,其尺寸在 $5 \sim 20 \mu\text{m}$ 之间。随着钙处理剂加入量的增加,钢水中非金属夹杂物的种类和数量均有所增加。当加入量为 $0.5 \sim 0.7$ 时,钢水中非金属夹杂物的种类和数量均达到最大值。当加入量为 $1 \sim 2$ 时,钢水中非金属夹杂物的种类和数量均有所减少。因此,在钢水精炼过程中,应严格控制钙处理剂的加入量,以保证钢水质量。

试样进行分析检测,可以得到以下结论:

(1) 转炉出钢后钢水中的非金属夹杂物主要为 MnO 类夹杂物和 $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 类复合夹杂物,多呈球状,尺寸有的较大(超过 $50 \mu\text{m}$),但大多数在 $20 \mu\text{m}$ 以下。

(2) LF精炼过程向钢液加铝脱氧后,钢中夹杂物主要为 $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 类复合夹杂物,并且 $\text{MnO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 类夹杂物中 Al_2O_3 含量明显增加;中间包和铸坯钢水试样中夹杂物主要为两类:1)块状 Al_2O_3 类夹杂物;2)球状钙铝酸盐或 $\text{CaO} \cdot \text{CaS} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 复合夹杂物,夹杂物尺寸均不大,绝大多数在 $25 \mu\text{m}$ 以下。

(3) 本钢厂采用 BOP—LF—FTSC 流程生产低碳铝镇静钢,钢包—中间包之间由于保护浇注问题较大,二次氧化严重。

参考文献

- 康永林,傅杰,王中丙,等.薄板坯连铸连轧的组织性能综合控制理论及应用.见:薄板坯连铸连轧技术交流与开发协会第二次技术交流会论文汇编,2004:106~114(内部资料).
- Cheng J, 等.洁净钢生产过程中宏观夹杂物的测定.鞍钢技术,2004:58~64.
- Henri R Gaye. The Making, Shaping and Treating of Steel (Chapter 3 of Casting Volume). The AISE Steel Foundation, Pittsburgh, 2003.
- 张信昭.喷粉冶金基本原理.北京:冶金工业出版社,1988:138~144.



图8 钢水中非金属夹杂物与 [Ca]/[S] 的关系

邯钢 CSP 薄板坯钢中氮化物的研究^{*}

张 文¹ 吝章国² 张 梅¹ 李向奎¹ 杨林浩² 孙洪利² 王习东¹

(1 北京科技大学 2 邯钢钢铁集团公司技术中心)

摘 要: 钢中的氮和氮化物对钢材的质量有很大的影响。针对邯钢 CSP 热轧薄板作为冷轧原料强度偏高问题, 通过热力学计算和取样分析, 对钢中氮化物及其对钢材质量的影响进行进一步的研究。

关键词: CSP 氮化物 非水溶液电解

The Research on Nitride in Thin Slab of CSP in Handan Steel

Zhang Wen¹ Lin Zhangguo² Zhang Mei¹ Li Xiangkui¹

Yang Linhao² Sun Hongli² Wang Xidong¹

(1 University of Science and Technology Beijing 2 Technology Center of Handan Steel)

Abstract: The nitrogen and nitride in steel influenced the quality of steel. By means of thermodynamics calculation and analysis for samples, the influence of nitride was further researched. And the paper also analysed the matter that intensity of thin slab for cold rolling was higher.

Keywords: compact strip production nitride non-aqueous solution electrolytic separation

1 引言

邯钢薄板坯连铸连轧生产线于 1997 年 11 月 18 日开工建设, 1999 年 12 月 10 日生产出第一卷热轧卷板, 建设工期历时两年零一个月。该生产线引进德国西马克公司技术, 总生产能力为 250 万 t/a。2005 年 3 月, 邯钢 130 万 t 冷轧薄板工程正式投入生产, 工程建成后, 将 CSP 热轧薄板作为冷轧原料生产冷轧薄板。但目前存在的主要问题是, CSP 生产的热轧薄板强度偏高, 不利于冷轧薄板的生产, 初步分析表明, 主要原因是钢中生成微小的氮化物, 导致强度偏高。因此, 本文将对钢中氮化物及其对钢材质量的影响进行进一步的研究。

2 钢中氮化物概况

2.1 钢中氮对钢的影响

氮是元素周期表中第 I 周期Ⅴ族元素, 它在大气中的含量为 78.09% (体积)。在炼钢过程中, 氮会随炉料进入钢中, 另外钢水也会从炉气中吸收部分氮。众所周知, 钢中的氮会对钢的性能带来不利的影响。对低碳钢来说, 由于会析出 Fe_4N , 导致时效和蓝脆等现象; 含量超过一定限度, 易在钢中形成气泡和产生组

织疏松; 与钢中的钛、铝等元素形成带棱角而性脆的夹杂物群等。因此, 氮一直被认为是一种有害的杂质。但是, 自 50 年代以来, 人们不断地研究发现, 钢中的氮在一定的条件下, 却是一种重要的合金元素, 从而被有意地用中间合金和渗入方法加入钢中。氮会扩大 γ 相区, 是一种很强的形成和稳定奥氏体的元素, 其效果约为镍的 20 倍, 故在一定的限度内, 它可以代替部分镍。归纳起来, 氮在钢中的作用, 主要有:

(1) 固溶强化和时效沉淀强化;

(2) 形成和稳定奥氏体组织;

(3) 改善高铬和高铬镍钢的宏观组织, 使之致密紧实, 并提高其强度;

(4) 借渗入方法与钢表面层中的铬、铝等合金元素化合形成氮化物, 增加表面的硬度、强度、耐磨性及耐蚀性等。

2.2 钢中氮化物对钢的影响

氮在钢中与铁形成 Fe_4N , 590℃ 时形成共晶体 (α -溶液 + Fe_4N), 溶于 α 相或 β 相中的氮化铁, 在室温下以过饱和状态存在于金属中。机械加工过程中, 在 250~300℃ 时保温或短时间的加热, 将促使氮化物以细小分散的显微相从溶液中析出, 从而改变钢的力学性能, 即使钢老化。老化的钢硬度、脆性升高并改变它

的磁性,减少剩余磁感和透磁性,增加保磁力、磁滞损失和电阻。含氮量越高,则老化效应越大。在铝脱氧的钢中,加入的铝,一部分与溶解于钢中的氧结合,其余的铝与氮化合成稳定的 AlN。AlN 在液体及固体钢中均能存在。它能防止氮化铁的形成和析出,因此消除了老化效应^[2]。

当 Al 或 N 过高时,AlN 在热加工时(甚至在钢锭结晶中)大量析出,出现钢锭纵裂或热加工裂纹。在调质合金钢中,由于合金元素的影响,降低了氮的活度,AlN 的析出温度下移,在晶界产生堆集状的 AlN,成为主要的裂纹源,严重影响断口形态与韧性及塑性。因此,在合金钢中,残留氮应严格控制,必要时加入微量钛中和部分氮,以减轻其有害作用。

Nb、Ti 和 V 在控制轧制过程中与钢中的 C 和 N 形成细小弥散的碳氮化物。这些细小的碳氮化物可以钉扎奥氏体晶界,抑制奥氏体晶粒长大;通过钉扎奥氏体晶界、亚晶界以及位错来阻止再结晶,细化晶粒;通过阻止位错在晶粒内部滑移,产生一定的沉淀强化作用^[5]。

3 氮化物生成的热力学分析

邯钢低碳铝镇静钢薄板坯成分如表 1 所示。

表 1 邯钢薄板坯成分(%)

| C | Si | Mn | P | S | Al | Ca | O | N |
|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 0.0390 | 0.0350 | 0.1800 | 0.0140 | 0.0030 | 0.0262 | 0.0041 | 0.0055 | 0.0044 |

钢液中氮与金属元素可能发生的反应及其反应自由能的变化如表 2 所示。

表 2 与热力学计算有关的化学反应自由能变化

| 化学反应方程 | $\Delta_r G^\ominus / \text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$ |
|--|---|
| $[\text{Al}] + [\text{N}] \rightleftharpoons \text{AlN}_{(\text{s})}^{(6)}$ | -64360 + 27.0 T |
| $[\text{Ti}] + [\text{N}] \rightleftharpoons \text{TiN}_{(\text{s})}^{(6)}$ | -68010 + 27.44 T |
| $3/4[\text{Si}] + [\text{N}] \rightleftharpoons 1/4[\text{Si}_3\text{N}_4]_{(\text{s})}$ | -125183 + 91.61 T |
| $6/5[\text{Si}] + 2/5[\text{Al}] + [\text{N}] + 2/5\text{Al}_2\text{O}_3_{(\text{s})} \rightleftharpoons 2/5\text{Si}_3\text{Al}_2\text{O}_5\text{N}_2_{(\text{s})}^{(7)}$ | -338248 + 198.87 T |
| $[\text{V}] + [\text{N}] \rightleftharpoons \text{VN}_{(\text{s})}^{(6)}$ | -38810 + 21164 T |
| $4[\text{Fe}] + [\text{N}] \rightleftharpoons \text{Fe}_4\text{N}_{(\text{s})}$ | -124950 + 27.36 T |

根据邯钢钢水组元的实际活度与范特霍夫等温式 $\Delta_r G = \Delta_r G^\ominus + RT \ln J$, 可以计算上表中各反应在不同温度时的实际反应自由能 $\Delta_r G$, 从而判断可能形成的非金属夹杂物种类以及各种夹杂物的生成条件。

通过热力学初步计算发现, 在炼钢温度 1873 K 下, 氮化铝、氮化硅等均不能生成, 但在钢液凝固过程中, 随着温度的降低, 它们将有可能析出。图 1 为钢中 AlN 的稳定性图^[8]。

由图可见, 当 $[\text{N}] = 0.0044\%$, $[\text{Al}] = 0.0262\%$ 时, AlN 的开始析出温度为 900~1000℃, 从动力学考虑, 实际析出温度应更低一些。它们有可能在连铸连轧过程中由形变诱导析出。

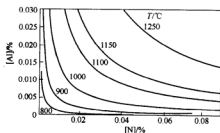


图 1 钢中 AlN 的稳定性图

4 实验方法与结果分析

4.1 取样方法与试样加工

从连铸坯(浇铸过程中沿拉坯方向在每个浇次的中部)取样, 并将试样加工成电解样, 如图 2 所示。

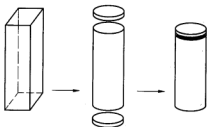


图 2 非水溶液电解样加工示意图

4.2 实验方法

对所取试样的检验分析主要采用非水溶液电解法分析、扫描电子显微镜分析、能谱分析、常规化学分析等方法。钢中非金属夹杂物电解分离装置示意图如图 3 所示。

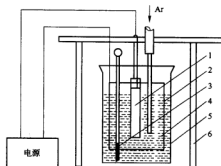


图 3 电解分离装置示意图

1—阳极; 2—阴极; 3—温度计; 4—电解液;
5—烧杯; 6—阴极支柱

4.3 实验结果与分析

4.3.1 邯钢钢液的吸氮量分析

在邯钢炼钢工艺过程中取样分析钢中氮含量,得到低碳铝镇静钢钢液的吸氮情况,见表3。

表3 钢液从大气中吸氮量(平均值)

| 工 艺 | [N]/% | $\Delta[N]$ /% |
|--------|----------|----------------|
| 转 炉 | 0.001733 | |
| LF 处理前 | 0.002166 | 0.000433 |
| LF 处理后 | 0.002883 | 0.000717 |
| 中间包 | 0.00445 | 0.001567 |
| 结晶器 | 0.00425 | |
| 铸 坯 | 0.00435 | |

由表3可以看出,钢液从LF精炼处理后到中间包过程中,吸氮比较严重,说明钢液到中间包长水口保护

浇铸效果极差。

4.3.2 氮化物夹杂形貌与成分分析

将板坯中电解出来的夹杂物进行扫描电镜和能谱分析,分析结果如图4~图9和表4所示。

表4 各样品电解所得夹杂物的平均成分(%)

| 元素 | 样品1 | 样品2 | 样品3 | 样品4 | 样品5 | 样品6 |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| O | 19.47 | 28.81 | 55.93 | 67.02 | 34.25 | 51.79 |
| Mg | | 0.46 | 2.63 | 0.78 | 0.31 | 1.89 |
| Al | | 1.01 | 6.39 | 1.51 | 0.85 | 0.29 |
| Si | | 1.70 | 13.55 | 3.39 | 42.18 | 1.93 |
| Ti | | | | | | 11.02 |
| K | | | | 0.11 | | |
| Ca | | 41.09 | 1.94 | 0.29 | | 1.01 |
| Fe | 54.38 | 1.26 | 2.60 | 10.42 | 3.46 | 1.11 |
| N | 26.15 | 25.67 | 14.43 | 16.47 | 18.95 | 18.96 |
| S | | | | | | 6.96 |

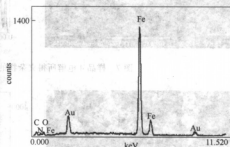
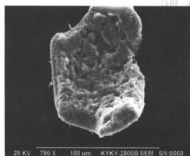


图4 样品1电解所得夹杂物的形貌及能谱分析结果

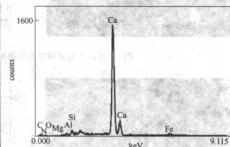
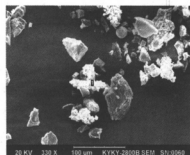


图5 样品2电解所得夹杂物的形貌及能谱分析结果

由能谱分析结果表明,邯钢 CSP 薄板坯内存在氮化物夹杂,所得夹杂物中存在氮化铁,可能存在氮化铝、氮化钛等夹杂,说明用非水溶液电解法可以得到氮

化物夹杂,但由于操作及装置的误差,一些尺寸更小的氮化物夹杂可能丢失。由形貌照片可以看出,析出的氮化物尺寸很小,大都附着在大尺寸夹杂物上面。

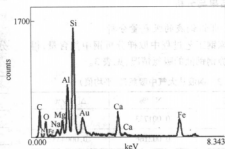
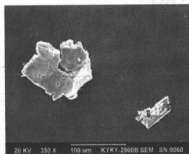


图6 样品3电解所得夹杂物的形貌及能谱分析结果

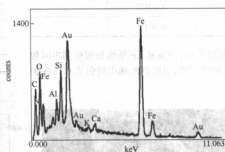
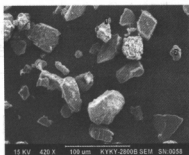


图7 样品4电解所得夹杂物的形貌及能谱分析结果

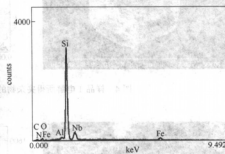
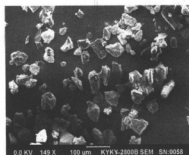


图8 样品5电解所得夹杂物的形貌及能谱分析结果

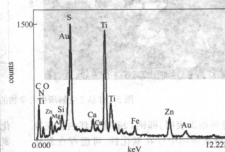
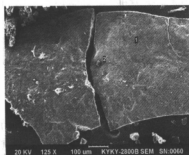


图9 样品6电解所得夹杂物的形貌及能谱分析结果

5 结论

(1) 邯钢 CSP 生产的钢中, 钢包到中间包吸氮较为严重, 说明钢水到中间包长水口保护浇注效果极差。为减少浇注过程中钢液吸氮, 应做到: 缩短钢包开浇和换钢包时敞开浇注时间; 长水口与钢包下水口接缝处密封要好, 防止吸气; 中间包加入足够量的覆盖剂, 防止钢水暴露于空气中。

(2) 实验结果分析表明, 所得夹杂物中存在氮化铁、四氯化三硅, 可能存在氮化铝、氮化钛等夹杂。证明了用非水溶液电解法可以得到氮化物夹杂。

(3) 经过热力学分析, 邯钢 CSP 生产的低碳铝镇静钢中, AlN 等夹杂物的开始析出温度在 900~1000℃ 范围, 从动力学考虑, 实际析出温度应更低一些, 可能是在连铸连轧过程中由形变诱导析出, 且尺寸微小, 对钢起了沉淀强化作用, 这是所生产的热轧薄板强度偏

高的主要原因。

参考文献

- 1 吴承建, 陈国良, 强文江. 金属材料学. 北京: 冶金工业出版社, 2000
- 2 汉恩 B X. 钢的脱氧除气与合金化. 北京: 中国工业出版社, 1962
- 3 Brooksbank D, Andrews K W. Thermal expansion of some inclusions found in steels and relation to tessellated stresses[J]. JISI, 1968, June: 595~599
- 4 Brooksbank D. Thermal expansion of calcium-aluminate inclusions and relation to tessellated stresses[J]. JISI, 1970, May: 495~499
- 5 Funnell G D, Davies R J. Metals Tech., 1978, 5(4): 150
- 6 陈家祥. 钢铁冶金学(炼钢部分). 北京: 冶金工业出版社, 1990
- 7 李文超, 周国治, 王俭. 三元系中拟抛物面规则及其实验验证[J]. 钢铁, 1996, 3: 31
- 8 傅杰, 王中丙, 朱良, 等. 电炉—CSP 工艺生产 HSLC 钢的研究与开发. 北京科技大学学报, 2003, 25(5): 449~454

连铸板坯夹杂物的综合评定

任翠英¹ 张家泉¹

韩乃川² 洪建国² 姜家和² 江中块² 吴浩方²

(1 北京科技大学 2 宝钢集团上海梅山有限公司)

摘要:对当前常用的铸坯夹杂物评定手段,如低倍、硫印检测、大样电解、金相显微镜、扫描电镜及图像分析等作用与效果进行了系统地比较分析。指出实验检测过程中其各自的局限性和可能偏差,并结合实际板坯夹杂物分析,提出互补分析和综合评定的工艺研究途径。

关键词:连铸板坯 夹杂物 评定方法

Comprehensive Evaluation of Inclusions in Continuously Cast Slabs

Ren Cuiying¹ Zhang Jiaquan¹

Han Naichuan² Hong Jianguo² Jiang Jiahe² Jiang Zhongkuai² Wu Haofang²

(1 University of Science and Technology Beijing 2 Baosteel Group Meishan Co., Ltd.)

Abstract: The methods for the evaluation of inclusions in continuously cast slabs, such as macro etching, electrolysis, metallographic examination, scanning electron microscope and image analysis, have been evaluated and compared according to their functions. The individual limitation or disadvantage of the methods has been pointed out for the correct understanding to the inclusions in steels. Taking the overall analysis of inclusions in slab samples as an example, a comprehensive inclusions evaluation route has been presented with various ways mentioned above interdependently.

Keywords: continuously cast slab inclusions evaluation

1 引言

钢中非金属夹杂物的研究是当前进一步提升钢材质量、优化炼钢生产工艺的重要途径。钢中可能存在的各种夹杂物都将不同程度地影响铸坯及其成品的质量,尤其是降低钢材的塑性、韧性、抗疲劳性能和耐腐蚀性能。此外,由于钢中的夹杂物还将破坏其组织结构与性能,导致钢材加工过程开裂,使产品成材率降低,生产成本增加^[1]。钢中的夹杂物成分复杂、形态各异且大小不一,实际很难通过一种单一的认识途径或手段给予其全面的客观认识^[2~4]。本文试图对当前比较成熟的夹杂物常用理化检测手段的原理和方法进行初步的对比分析,并结合某厂提供的实际板坯,根据相关夹杂物评定方法的互补性,对其中夹杂物的含量、尺寸和分布规律进行综合评定,以提高铸坯夹杂物分析的效果和效率。

2 钢夹杂物评定方法

2.1 低倍与硫印检测

2.1.1 低倍检验

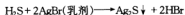
低倍检验通过选用合适的试剂对平整光滑的钢样

进行化学侵蚀,利用钢中缺陷和基体侵蚀程度的差异来显示铸坯中可能存在的凝固枝晶、缩孔/疏松、裂纹、夹杂、偏析以及白点等缺陷。所用试剂(如浓盐酸)使用时一般有冷、热之分,其侵蚀强度各异。一般而言,与热蚀剂相比,冷蚀剂酸蚀过程产生的有害气体少,可减少对环境的污染,但其侵蚀强度和效率往往不及前者;根据钢种的耐蚀性而合理选用侵蚀方法,才能获得最佳的侵蚀效果。此外,对于铸坯试样,为了保证取样时烧割面的热作用对铸态组织与状态的影响,经验表明,烧割面去除厚度不得小于15 mm。若要较好地显示其铸态结构,须将待侵蚀面进行磨床加工,使其表面光洁度不低于70十分必要,且要清除加工残留的油污,以保证均匀的侵蚀效果。

2.1.2 硫印检验

钢在凝固过程中,由于选分结晶,溶质元素在晶界或最后凝固的中心线区域偏析是必然结果。由于硫在钢中的固溶度较低,凝固偏析比较明显,常用硫分布检测来反映其中各种溶质元素的综合偏析程度。硫在钢中多以硫化物的形式存在^[5]。硫印的原理是利用硫酸和试样上的硫化物(FeS、MnS)发生反应,产生的硫化氢气体与相纸上的溴化银作用后,在相纸上的相应位

置上形成黑色或褐色斑点,从而显示出硫的分布痕迹。其化学反应式如下:



可见,硫印结果也从一个侧面反映了钢的纯净度,尤其在均质性方面可依据有关行业标准(如 YB/T 4003—1997, GB 226—91)对铸坯进行偏析程度评级。

以上可见,低倍、硫印检测都是对钢中宏观尺度夹杂物或其他缺陷的分布与程度进行定性的评价,还不足以对其量和质的方面提供足够信息。

2.2 大样电解和金相评价

2.2.1 大样电解评价

大样电解是萃取与分析钢中大于 $50 \mu\text{m}$ 非金属氧



图1 大样电解法的工艺流程

2.2.2 金相和图像分析仪

相对于大样电解,金相法是统计分析评定钢中小于 $50 \mu\text{m}$ 非金属氧化物的一种方法。其一般方法为,利用金相显微镜(如 Axiophot2, $50 \sim 1000$ 倍),在视场 0.8 mm ,放大 100 倍。首先总体观测整个视场,然后选取整个观察视场中典型区域,结合图像分析仪,进行金相分析^[7]。考虑铸坯中夹杂分布的一般规律,常按照内弧至外弧的方向截取试样并进行位置编号。另外,为保证试样观察效果,试样在切割、磨光、抛光、侵蚀均要按严格要求操作。例如,切割时,注意对试样采取冷却措施,以免破坏原始组织;磨光时,在每一道砂纸确保样品处于一个平面且保持划痕在同一个方向;抛光结束时,样品应得到镜面效果,无任何方向性划痕;侵蚀强度应适中,对于一般碳钢,可用 3%~4% 硝酸酒精。

2.3 扫描电镜和能谱分析仪

扫描电镜以电子束打到固体样品表面所产生的二次电子为分析对象来分析固体表面的形貌、结构,也为揭示钢中夹杂物,尤其是萃取出的不同大小夹杂物的立体形貌提供了有效手段。此外,为定性、定量的分析夹杂物成分和含量,可将扫描电镜和 X 射线能谱仪联机使用,最后可以得到被电子束扫描区域形貌和化学元素分布的信息。图 2 为能谱分析原理示意图。

化物的一种常用方法。由于电解试样大,捕捉钢中夹杂物效率高、代表性好以及电解槽结构便于处理阳极泥等优点,大样电解方法在评价铸坯大型(外来)夹杂物中得到广泛应用。

大样电解原理是在特制的电解槽内,试样作为阳极,金属网作为阴极,在 FeSO_4 、 ZnCl_2 、无水柠檬酸 $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ 等化学物质配置成的溶液对试样进行电解。在电场的作用下,铁在阴极形成沉积,夹杂物由于是非导体化合物,以不溶性残渣形式留存在阳极泥中,最后经过物理分离即可得到夹杂物^[5]。

其工艺流程如图 1 所示。

通过分析研究冶炼过程中各个阶段钢中夹杂物的来源,提出有针对性措施,改进工艺,提高产品质量。不难发现,钢水的纯净度愈高,对取样过程的保护、防止二次污染以及电解萃取过程的精确性要求也愈高。



图2 能谱分析原理示意图

2.4 综合评定方法

由于钢中的夹杂物成分复杂、形态各异且大小不一,很难通过一种单一的检测手段对其物理化学信息进行全面认识。利用上述不同理化检测手段进行综合分析,如采取大样电解结合扫描电镜对钢中夹杂物的含量、形貌、成分进行分析,采取金相显微镜和扫描电镜对钢中显微夹杂的数量、尺寸、形态、分布、成分进行分析等,进而可望实现对其夹杂物的含量、尺寸和分布规律的综合评定。以下结合分析实例进行说明和讨论,以更好地提高分析效果。

3 在板坯夹杂物分析中的综合应用

对某厂低碳铝镇静钢 SPHC 连铸板坯取铸态样进行夹杂物分析,结果如下。

3.1 低倍检测结果分析

SPHC 铸坯试样低倍检测级别统计结果如表 1 所

示。图3为板坯上所取试验切片横截面的低倍照片。

表1 SPHC铸坯试棒低倍检测结果级别统计表

| 编号 | C类中心偏析 | 中心疏松 | 中间裂纹 | 角裂纹 | 三角区裂纹 | 针孔状气泡 |
|----|--------|------|------|-----|-------|-------|
| 1 | 0.5 | — | — | 0.5 | 0.5 | — |
| 2 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 3 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 1.0 | 0.5 | — |
| 4 | 0.5 | — | 0.5 | — | 0.5 | — |
| 5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 | 0.5 |
| 6 | 0.5 | — | 0.5 | 1.0 | 0.5 | 0.5 |

注:编号1为头坯第一块;编号6为尾坯最后一块;其他编号为中间稳定浇注铸坯。



图3 冷蚀液处理后的编号为3的低倍组织

表2 SPHC铸坯大样电解分析结果

| 编 号 | 电解重量/kg | 夹杂物总量/ $\text{mg} \cdot 10 \text{ kg}^{-1}$ | 夹杂物按粒径分级/% | | | |
|-----|---------|---|-------------------|----------------------|-----------------------|--------------------|
| | | | <80 μm | 80~140 μm | 140~300 μm | >300 μm |
| 1 | 1.78 | 8.14 | 0.1 | 0.2 | 0.4 | 0.75 |
| 2 | 1.78 | 1.96 | | 0.15 | | 0.2 |
| 3 | 1.44 | 3.81 | 0.05 | | | 0.2 |
| 4 | 1.73 | 1.73 | 0.1 | | 0.2 | |
| 5 | 1.88 | 2.12 | 0.05 | | 0.25 | 0.1 |
| 6 | 1.94 | 5.67 | | 0.3 | 0.5 | 0.3 |

注:编号1为头坯第一块;编号6为尾坯最后一块;其他编号为中间稳定浇注铸坯。

3.3 扫描电镜和能谱分析

利用XL30扫描电镜、EDAX能谱分析仪对SPHC铸坯中夹杂物进行成分分析。发现铸坯中主要是大型铁基的球状和不规则复合夹杂物。另外也发现含有来自结晶器保护渣中K、Na元素,以及中间包包衬中Mg元素,说明在浇铸过程中有卷渣现象,中间包耐火材料有侵蚀。SPHC铸坯中典型夹杂物形貌和能谱如图4和图5所示。

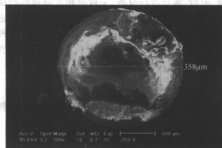


图4 SPHC铸坯中典型硅铝酸盐形貌

低倍分析揭示该SPHC板坯缺陷表现形式主要为C类中心偏析、三角区裂纹、中间裂纹、角裂纹,中心疏松和针孔状气泡级别较低,没有发现氧化铝夹杂和硅酸盐夹杂。

3.2 大样电解检测结果分析

表2为SPHC铸坯大样电解分析结果。由表可见SPHC铸坯中夹杂物整体清洁度比较高,除个别试样外,板坯大型夹杂物总量多在 $5 \text{ mg}/10 \text{ kg}$ 以下。但是大型夹杂物,尤其是大于 $300 \mu\text{m}$ 夹杂物所占比例较大,这说明有关冶金反应器(如中间包和结晶器)内夹杂物上浮效果还有待于进一步提高。一个浇注中,沿铸坯长度方向,大型夹杂物总量的变化规律为:头坯>尾坯>中部非连浇坯。可见,提高稳态浇注水平是提高连铸坯质量的关键。

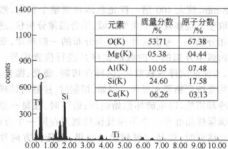


图5 SPHC铸坯中典型硅铝酸盐能谱分析

4 分析与讨论

大样电解法可为钢中大型夹杂物的总体水平提供一个定量数据。但由于当前研究所用电解溶液为酸洗溶液,电解分离条件对夹杂物稳定性的影响没有经过严格的论证。有研究表明^[2,5],钢中常见的夹杂物颗粒组分在酸洗电解液中都有可能被溶解,部分组分甚至水解。所以用阳极泥法分离提取钢中夹杂物的方法,

严格地说只能作为比较相关电解试样中夹杂物相对量的一种手段。

而金相试验法只能反映其中部分夹杂物的二维截面,且与取样位置的代表性、金相试样的制作质量、抛光面上的清洁度和操作人员熟练程度等因素有关。另外,这种方法很难检测到钢中实际存在的大颗粒夹杂物,而随机出现的硬性夹杂物还可能在试样抛光过程中留下痕迹造成后续金相“观察假相”。所以在现有条件下,利用金相方法分析钢中夹杂物,应该特别强调制样的过程与可靠性。

可见,钢中夹杂物的独立评定方法只能从一个侧面反映钢中非金属夹杂物的某种状态或属性,均具有其各自的局限性。利用相关检测手段互补评定、综合分析是客观地分析铸坯夹杂物来源与性质的可靠途径。

参考文献

- 1 董耀仁,刘新华.钢中大型非金属夹杂物.北京:冶金工业出版社,1991
- 2 薛正良,李正邦,张家雯.钢的纯净度的评价方法.钢铁研究学报,2003,1(15):62-66
- 3 Takayuki Nishi, Yukio Ishizaka, Yusuke Nakano.电子束熔炼法评定洁净钢中夹杂物.见:中国金属学会.2003中国钢铁年会论文集,北京:冶金工业出版社,2003
- 4 Atkinson H V, Shi G. Characterization of inclusions in clean steel: a review including the statistics of extremes methods. Progress in Materials Science, 2003, 48: 457-520
- 5 李宏,李景捷,等.阳板泥法分离提取钢中夹杂物方法的评价.物理测试,2005,2(23):32-36
- 6 张爱民,宋锦霞,张英才.钢水纯净度检测系统的创建.山东冶金,2004,5(26):22-23
- 7 栾燕.钢中非金属夹杂物标准图谱及评定方法的发展动态.冶金标准化与质量, (37): 8-11

国内外含硫结构钢中硫化物形态的对比

简 龙¹ 陈伟庆¹ 惠 荣² 李国忠²

(1 北京科技大学 2 兴澄特种钢铁有限公司)

摘 要:对国内外含硫结构钢中的硫化物夹杂形态进行了对比分析,结果表明:钢样中除了含有大量椭圆状或球状以 $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 为核心外裹 $(\text{Ca}, \text{Mn})\text{S}$ 的复合夹杂物之外,还有大量长条状 MnS ;国外钢样中的硫化物夹杂比较细小和均匀,硫化物评级较低;而国内钢样中硫化物相对比较粗大和分布不均,其硫化物的评级较高。

关键词:结构钢 硫化物 夹杂物

Contrast of Sulfide Inclusion Shape in Bearing-sulfur Structure Steel from Domestic and Overseas

Jian Long¹ Chen Weiqing¹ Hui Rong² Li Guozhong²

(1 University of Science and Technology Beijing 2 Xingcheng Special Steel Co.)

Abstract: Investigation of sulfide inclusion shape shows that there are not only a lot of ellipsoid and spherical inclusions of $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ enwrapped with $(\text{Ca}, \text{Mn})\text{S}$, but also a lot of strip-shaped MnS inclusion in bearing-sulfur structure steel from domestic and overseas. Those sulphide inclusions are small and uniformity in the overseas samples. However, the sulphide inclusions are thicker in the domestic samples.

Keywords: structure steel sulfide inclusion

1 引言

在微合金非调质钢中加铝脱氧时,钢中或多或少地残存 Al_2O_3 等高熔点、高硬度的夹杂物质点,尽管数量很少,并且也存在应力集中源有利于切削加工,但其增加了刀具的磨损,严重影响刀具的寿命。为提高其切削性能,通常向钢中添加 Ca 、 S 元素,一方面使有害硬质夹杂物变性并被塑性夹杂物如 MnS 、 $(\text{Ca}, \text{Mn})\text{S}$ 等所包裹,减轻硬质夹杂物对刀具的磨损;另一方面由于 Ca 的存在可以克服因单一 MnS 的塑性太好,在轧钢时使其显著延长而造成各向异性对钢材机械性能的不利影响^[1]。国内生产的含硫结构钢中的硫化物比较

粗大,常常超过用户要求的评级标准。本文对国内外生产的含硫合金结构钢成分和硫化物的形态进行了对比研究,以期找出差距,为进一步确定合理的生产工艺提供依据。

2 国内外含硫结构钢的化学成分

国产钢种 38MnVS 与日本新日铁生产的 S45CS1,德国蒂森公司生产的 18CrMnBH2、C70S6BY 等四个含硫结构钢的化学成分如表 1 所示。该类钢种主要用于制造齿轮、汽车的连杆、曲轴等,所检测的钢样基体金相组织均为铁素体+珠光体。

表 1 国内外钢样的化学成分(%)

| 厂 名 | 钢 种 | C | Si | Mn | P | S | Cr | Ni | Al | V | Ca | O | N |
|-------|-----------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|
| 日本新日铁 | S45CS1 | 0.42 | 0.19 | 0.77 | 0.008 | 0.048 | 0.062 | 0.012 | 0.024 | 0.001 | 0.0011 | 0.0013 | 0.0050 |
| 德国蒂森 | C70S6BY | 0.72 | 0.14 | 0.55 | 0.026 | 0.078 | 0.11 | 0.09 | 0.005 | 0.04 | 0.0001 | 0.0017 | 0.0160 |
| 德国蒂森 | 18CrMnBH2 | 0.18 | 0.26 | 1.23 | 0.011 | 0.031 | 1.28 | 0.12 | 0.022 | <0.01 | 0.0003 | 0.0013 | 0.0085 |
| 国内钢样 | 38MnVS | 0.4 | 0.6 | 1.38 | 0.027 | 0.048 | 0.18 | 0.17 | 0.019 | 0.101 | 0.0012 | 0.0013 | 0.0123 |

从表 1 中可知:

(1) 国内外含硫结构钢中的硅含量相差较大,国外钢样中的硅含量较低,而国内钢样中的硅含量较高,

达到 0.6%。国内外钢样中总氧含量均较低。

(2) 在碳含量相当的钢种中,如日本新日铁的 S45CS1 中 Mn/S 较低为 16,而国产的 38MnVS 的 Mn/S

则达到了 29。国内外这两个钢样中 Ca/S 相近, 在 0.023~0.027 之间。

(3) 除德国蒂森的 C70S6BY 的铝含量较低只有 0.005% 之外, 其他钢样中的铝含量为 0.02% 左右, 应属于铝镇静钢。

(4) 从钢中的钙含量(以及后文表明的夹杂物成分)来看, 蒂森的 C70S6BY 钢样未采用钙处理, 而其他钢样均采用了钙处理工艺。

3 国内外钢样中的硫化物对比

3.1 硫化物形态对比

在光学显微镜下观察, 四个试样中硫化物的形态

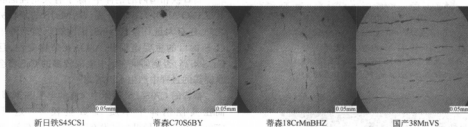


图1 国内外钢样中的硫化物形态($\times 600$)

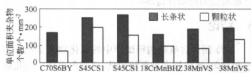


图2 国内外钢样中长条状与颗粒状夹杂物的数量对比

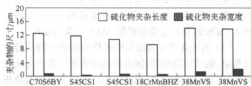


图3 国内外钢样中硫化物长度和宽度的对比

3.2 硫化物类型对比

用扫描电镜对钢样中夹杂物的成分进行了能谱分析, 结果见表 3, 可知在国内外的钢样中都有长条状的 MnS 夹杂物和单质 Si 存在。由于蒂森的 C70S6BY 钢样 Al 含量很少, 并且钢中 Ca 含量很低, 故其夹杂物的类型较为简单, 只有 MnS 和极少量单质 Si 存在; 而在新日铁和国内的钢样中除了存在大量长条状的 MnS 之外, 均发现有大量椭圆状或球状以 $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 为核

和分布如图 1~图 3 所示。从图中可以看出, 无论是新日铁还是蒂森的钢样, 其中硫化物的形态都相对细小且分布均匀, 而国产钢样中硫化物较长并且粗大。国内外钢样中的硫化物评级对比见表 2。可看出, 新日铁和蒂森钢样的硫化物粗系评级均为 0; 而国内 38MnVS 钢样中的硫化物粗系达到 3 级, 细系也达到 4.5 级, 已经在用户技术协议要求的上限(不大于 4.5 级)。

表2 国内外试样中硫化物夹杂的评级

| 钢 样 | S45CS1 | S45CS1 | C70S6BY | 18CrMnVS | 38MnVS | 38MnVS |
|-----|--------|--------|---------|----------|--------|--------|
| 细系 | 4.0 | 4.5 | 3.5 | 3.0 | 4.5 | 4.5 |
| 粗系 | 0 | 0 | 0 | 0 | 2.5 | 3 |

心外裹 $(\text{Ca}, \text{Mn})\text{S}$ 的复合夹杂物, 说明这两种钢样在冶炼时采用了钙处理工艺^[2]。而在国内的试样中, 除了存在上述的硫化物之外, 还存在大量的 $\text{CaO}\cdot\text{MnO}$ 、 TiN 等夹杂物。

表3 国内外钢样中的夹杂物形态和类型

| 试 样 | 夹杂物形态 | 夹杂物类型 |
|------------------|-------------------|---|
| 蒂 森 C70S6BY | 绝大多数为细小长条状, 少量颗粒状 | 长条状 MnS , 极少量单质 Si 物相 |
| 新日铁 S45CS1 | 细小长条状和颗粒状共存 | $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 为核心外裹 $(\text{Ca}, \text{Mn})\text{S}$ (有的含少量 Mg), 长条状 MnS , 少量单质 Si |
| 蒂 森 18CrMnBHZ | 细小长条状和颗粒状共存 | $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 或 $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 为核心外裹 $(\text{Ca}, \text{Mn})\text{S}$, 长条状 MnS , 少量单质 Si |
| 国 内 38MnVS | 粗大长条状和颗粒状共存 | $\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 或 $\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ 为核心外裹 $(\text{Ca}, \text{Mn})\text{S}$ (含少量 $\text{Ni}, \text{Ti}, \text{Cr}, \text{Cu}$ 等), Al_2O_3 为核心外裹 MnS , 长条状 MnS , $(\text{Ca}, \text{Mn})\text{S}$, $\text{CaO}\cdot\text{MnO}$, TiN , 少量单质 Si |

从表 3 还可以看出, 国外试样中夹杂物的种类较少; 而国内钢样中夹杂物的种类较为复杂, 夹杂物类型多。从二者的对比可以看出, 国内在生产含硫结构钢时, 除了要控制钢中硫化物的形态之外, 还要考虑钢水

洁净度的问题。

以 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 或 $\text{MgO-Al}_2\text{O}_3$ 为核心外裹 (Ca, Mn) S 的球状复合夹杂物如图 4 所示。长条状 MnS 如图 5 所示。单质 Si (能谱分析不含氧) 的形貌见图 6。

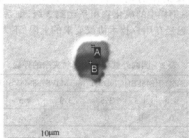


图 4 典型的复合夹杂物

A 点(质量分数/%): O5.25, Al6.23, S24.43,

Ca10.72, Mn40.60, Fe12.65;

B 点(质量分数/%): O39.94, Mg1.22, Al40.51,

Si0.76, S4.26, Ca6.36, Mn4.10, Fe2.85

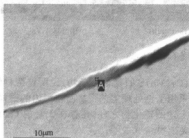


图 5 典型的 MnS 夹杂物

A 点(质量分数/%): S21.38, Mn36.94, Fe11.68

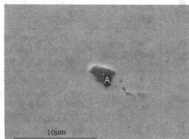


图 6 典型的 Si 夹杂物

A 点(质量分数/%): Si43.84, Fe56.16

4 讨论

国外钢样中的硫化物比较细小,且分布比较均匀,夹杂物评级较低,其原因分析如下:(1)在钢水凝固过程中,采取合适的工艺使析出的硫化物夹杂比较

细小弥散,其数量较多,如新日铁的钢样中硫化物的数量达到 250 个/ mm^2 。(2)轧钢时,在合适的轧制温度和大压缩比条件下,钢中的硫化物夹杂延轧制方向变形量大,夹杂物较细长,从国外钢样中长条状硫化物的两端存在大量的细小颗粒判断,可能是在轧制工艺中采取了适当的轧制温度和大的压缩比,使得长条状 MnS 大量断裂。

国外钢样中的夹杂物成分比较简单,只有 Mn、S、Ca、Al、O 等几种元素;而国内钢样中的颗粒状硫化物成分比较复杂,除含有上述元素之外,还含有 Ni、Ti、Cr、Cu 等,特别是钢中含有大量的 TiN 夹杂。夹杂物种类多且复杂,说明钢水的纯净度与国外相比有一定的差距。

新日铁和国内的钢样中,除了有大量椭圆状或球状以 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 为核心外裹 (Ca, Mn) S 的复合夹杂物之外,还有大量长条状 MnS,说明在该类钢种中加入 Ca-Si 的目的主要是促使 Al_2O_3 夹杂物变性,且钢中 Ca/S 不高,否则如果在钢中生成较多的 CaS 将会在钢水浇铸的过程中产生水口堵塞^[3]。

蒂森的 C70S6BY 钢样中含有的单质 Si 数量较少,而在其他钢样中单质 Si 数量较多。这可能与 C70S6BY 含 Al 量很少且没有采用钙处理有关,而其他钢样中 Al 含量较高并采用钙处理,在浇铸时钢中 Al 可能会还原结晶器保护渣中的 SiO_2 生成 Si,同时由于迅速凝固而保留在铸坯中。

5 结论

(1) 国外含硫结构钢试样中的硫化物夹杂比较小和均匀,硫化物夹杂评级较低;而国内钢样中硫化物相对比较粗大和分布不均,其硫化物夹杂的评级较高。

(2) 国内外含硫结构钢样中,除了含有大量椭圆状或球状以 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 为核心外裹 (Ca, Mn) S 的复合夹杂物之外,还有大量长条状 MnS,说明在该类钢种中加入 Ca-Si 的目的主要是促使 Al_2O_3 夹杂物变性。

(3) 国外含硫合金结构钢试样中的夹杂物成分比较简单,钢质比较纯净;国内的钢样中夹杂物成分比较复杂,夹杂物种类较多,说明国内钢液的洁净度有待进一步提高。

参考文献

- 董成瑞,任海鹏,金同哲. 微合金非调质钢. 北京:冶金工业出版社, 2000: 91~100
- Poulachon G., Dessoly M., Le Calvez C., Lebrun J. L., Prunet V., Jawahri I. S. An investigation of the influence of sulphide inclusions on tool-wear in high speed milling of tool steels. *Wear*, 2001, 250: 334~344
- 顾建军. 钙处理对连铸钢浇铸性能的影响. *宝钢技术*, 2003, (4): 6~9

硫含量对中碳钢高温力学性能的影响

秦 哲 严国安 孙彦辉 田志红 许中波 蔡开科

(北京科技大学)

摘 要:利用 Gleeble-1500 热模拟试验机,测试了轧材 45 号钢($S=0.016\%$)和铸态 45 号钢($S=0.059\%$)的高温强度和塑性,扫描电镜分析结果表明,随着硫含量的增加,细小的夹杂物 MnS 在奥氏体晶界优先析出,降低了晶间的结合强度,高硫钢比低硫钢的高温塑性 RA 降低了 19.92%,高温抗拉强度 σ_b 降低了 4.75N/mm²。

关键词:硫含量 高温塑性 高温强度

Effect of Sulfur Content on Mechanical Behavior Under High Temperature for Medium Carbon Steel

Qin Zhe Yan Guoan Sun Yanhui Tian Zhihong Xu Zhongbo Cai Kaike

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: High temperature strength and ductility for 45 rolling steel ($S=0.016\%$) and casting steel ($S=0.059\%$) was tested by a thermal stress/strain simulator Gleeble 1500. The result show that the high temperature ductility RA and high temperature tensile strength of high sulfur content steel reduced 19.92% and 4.75N/mm² separately compared with the low sulfur content steel, the reason is that the fine inclusion MnS was first precipitated on the austenitic grain boundary and decreased the combined strength.

Keywords: sulfur content high temperature ductility high temperature strength

1 引言

改善钢的切削加工性能已得到人们广泛的关注。为提高钢的切削性能,向钢中添加了易切削元素 S、Pb、Ca 等。其中向钢中加入 S 元素以改善钢的切削性能已经得到了较多的运用。但是,硫在改善钢的切削性的同时恶化了钢的力学性能,尤其是横向性能。文献[1~2]研究了硫对钢力学性能的影响,而硫含量对钢的高温性能的影响目前国内研究报道很少。本试验在 Gleeble-1500 热模拟试验机上测定中碳钢的高温强度及高温塑性,为连铸高硫易切削钢的二冷配水提供了理论依据。利用扫描电镜对断口进行观察,分析了高硫钢和低硫钢高温性能差异的原因。

2 试验材料及方法

本试验中,取某厂现有工艺(BOF—LF—CC—轧机)生产的轧材 45 号钢(X1)的试样,从试验室 10 kg 感应炉铸态含硫钢锭(X2)加工成 $\phi 10 \text{ mm} \times 120 \text{ mm}$ 试样,化学成分见表 1。试样在工作室内(Gleeble-1500 机)固定,抽真空后,在 Ar 气保护条件下(Ar 流量 1 L/min),将试样以 20℃/s 的速度加热至 1340℃,保温 3 min,以均匀温度,促进析出物的溶解,然后以

3℃/s 的冷却速率冷却至试验温度(600℃、700℃、800℃、850℃、900℃、1000℃、1100℃、1200℃、1300℃、1350℃、1400℃),保温 30 s 后以 1.0×10^{-3} /s 的应变速率进行拉伸试验。

表 1 试验钢的化学成分(%)

| 钢 种 | C | Si | Mn | P | S | Ca | Al _k |
|-----|------|------|------|------|-------|--------|-----------------|
| X1 | 0.46 | 0.21 | 0.66 | 0.03 | 0.016 | 0.0011 | 0.007 |
| X2 | 0.41 | 0.46 | 0.72 | 0.02 | 0.059 | 0.002 | 0.033 |

拉断后的试样进行力学参数测量,计算出钢的高温塑性 RA% 和高温抗拉强度 σ_b 。试验温度为 800℃、1000℃、1200℃ 的 X1 钢和 X2 钢试样拉伸的两个断口中的一个在电镜下观察断口形貌;另一个断口在 180、400、600、800、1000、1200、1500 号的砂纸上打磨,经抛光后,用 4% 的硝酸酒精进行腐蚀,腐蚀后的样子在电镜下进行观察,对晶界上的析出物进行成分分析。

3 试验结果与讨论

3.1 试验钢的热塑性(RA)的比较

图 1 是两种钢的钢热塑性曲线比较图。如图所示,

曲线分为三个区:凝固脆化区,1400~1300℃;高温塑性区,1300~1000℃;低温塑性区,1000~800℃。钢 X1 的热塑性 RA 值均高于同温度下的钢 X2 的 RA 值。在相同温度下钢 X2(高硫钢)与钢 X1(低硫钢)相比,断面收缩率降低 9.63%~28.6%,平均下降 19.922%。

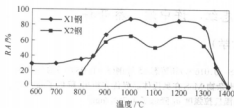


图1 X1、X2钢的热塑性曲线

3.2 试验钢的热强度(σ_b)的比较

图2是X1、X2钢的热强度曲线。由图中看到,随着温度的降低X1钢及X2钢的高温强度均呈增加的趋势。而低于800℃时增加的趋势明显。800℃以上两种钢的热强度随温度的变化趋势趋于平缓。在1200~800℃范围内,含S高(X2)钢的热强度(σ_b)比含S低(X1)钢平均低4.754 N/mm²。

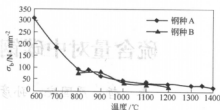


图2 X1、X2钢的热强度曲线

3.3 硫含量对晶界析出物的影响

图3是X1钢($S=0.016\%$)不同温度拉伸断口在电镜下的形貌。在电镜下观察可知不同温度下X1钢的断裂形式均表现为沿晶断裂。800℃、1000℃和1200℃在断口的晶界处发现球形夹杂物,对夹杂物通过能谱分析发现其中含有少量的MnO、SiO₂。这些夹杂物作为应力的集中源,促进晶界微孔的形成,在晶界滑移的作用下,微孔连接,造成晶界的开裂。在钢X1断口晶界处的夹杂物能谱分析中未发现有硫化物夹杂。

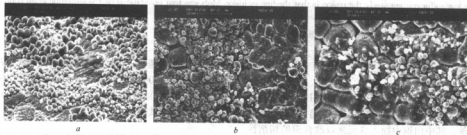


图3 X1钢不同温度下的断口形貌

a—800℃×1790;b—1000℃×800;c—1200℃×500

图4是X2钢($S=0.059\%$)不同温度拉伸断口在电镜下的形貌。在图4a800℃时断口的晶界处发现大量球形夹杂物,通过能谱分析发现A点夹杂物中含有少量的Si之外,还含有Mn、Ca、S,而且Mn、S的含量达到了43.89%、14.29%,Ca含量也有1.85%,该夹杂物为硫化物(Mn,Ca)₂S。B点夹杂物通过能谱分析发现其中主要是Si,该夹杂物是SiO₂。图4b1200℃时断口的晶界上有球状或鹅卵石状夹杂物析出,通过能谱分析发现夹杂物含少量的Si、S、Mn,其中S、Mn的含量为0.62%、2.06%,这与800℃时晶界析出的夹杂物中S、Mn含量的14.29%、43.89%相差很多。

这说明高S钢在凝固过程中随温度降低,硫化物析出增加,在相同温度下 $S=0.059\%$ 断口晶界硫化物明显多于 $S=0.016\%$ 钢,这是导致高硫含量钢高温塑

性明显降低的原因。

为了分析含硫量不同对钢的高温力学性能的影响,将拉伸后的试样断口磨平制成金相样,采用4%硝酸酒精进行腐蚀后在电镜下观察奥氏体晶界析出物。图5是X2钢不同温度下的断口经过磨平腐蚀后在电镜下放大不同倍数时的组织形貌。图5a是800℃时放大322倍的奥氏体晶粒形貌,对图中方框区域放大4230倍,见图5b。对图5b中晶界上的A、B两点通过能谱分析发现均有S、Si,而且B点还有Mn析出,这与电镜下断口晶界处发现的夹杂物成分相吻合。1200℃时的试样放大3000倍以上时发现纺锤形和不规则形状的夹杂物(图5c中1、2两点),对夹杂物进行能谱扫描,夹杂物是(Mn,Fe)₂S。而X1钢的奥氏体晶界未发现有析出物。

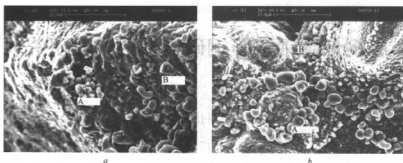


图4 X2钢不同温度下的断口形貌

a—800℃×1800; b—1200℃×1600



图5 X2钢不同温度下的断口腐蚀形貌

a—800℃×322; b—800℃×4230; c—1200℃×3290

通过以上分析可知,钢X2($S=0.059\%$)高温力学性能比钢X1($S=0.016\%$)差的主要原因,在于晶界上有硫化物夹杂(Mn, Fe)S析出,在外应力的作用下导致沿晶界的开裂破坏,致使钢的高温力学性能较差,这与有的文献^[3]中的论述相吻合。因此,在相同温度下钢X2与钢X1相比,断面收缩率降低 $9.63\% \sim 28.6\%$,平均下降 19.92% 。1200℃时,由于温度较高,X2钢中析出的(Mn, Fe)S夹杂物表现为很好的塑性,在变形的过程中夹杂物没有和钢基体产生分离,而是与钢同步的变形,所以钢的塑性较800℃高。

4 结论

(1) 在 $1 \times 10^{-3}/s$ 应变速率下,钢X1在1400~800℃间存在两个脆性温度区,即1400~1300℃的第Ⅰ脆性温度区域和1000~800℃的第Ⅲ脆性温度区域。钢X2的第Ⅲ脆性区为1000~800℃,为防止连铸

坯产生裂纹,应控制好进入拉坯机前铸坯表面温度在1000℃左右;

(2) 高硫钢X2的脆化原因,在于晶界上有硫化物夹杂(Mn, Fe)S析出,致使晶界脆化导致钢的塑性降低,出现高温脆性。

(3) 在相同温度下 $S=0.059\%$ 断口晶界硫化物明显多于 $S=0.016\%$ 钢,导致高硫含量钢X2的高温塑性低于低硫钢X1。

参考文献

- 1 滕梅,邢卫红,等.硫对Y40CrS易切削钢性能的影响.钢铁研究学报,1995,(1):16~23
- 2 周宏,吴秀芝,等.硫含量和铝脱氧对钙处理钢中夹杂物变性和切削性能的影响.机械工程材料,1995,(19):22~24,52
- 3 蔡开科,主编.浇注与凝固.北京:冶金工业出版社,1987:141~152

唐钢低碳铝镇静钢硅含量的控制研究

李云 李静 李宏 王新华 王万军

(北京科技大学)

徐志荣 丁广友 刘太新

(唐山钢铁公司第一炼钢厂)

摘 要:研究了唐钢采用铁水脱硫—LD—LF—钙处理—薄板连铸工艺生产的低碳铝镇静钢存在的硅含量超标问题,得出结论认为:(1)精炼炉渣成分应为:控制 LF 渣中 $\text{CaF}_2 < 7.3\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 < 31\%$,入 LF $\text{SiO}_2 < 7.5\%$ (2)转炉下流量小于 5 kg/t , $\text{SiO}_2 < 12\%$;出钢精炼流量小于 3.5 kg/t , $\text{SiO}_2 < 4.81\%$;石灰加入量 3.2 kg/t , $\text{SiO}_2 < 0.5\%$;萤石加入量 1.1 kg/t , $\text{SiO}_2 < 14\%$;可满足 $\text{Si} \leq 0.03\%$ 的要求。

关键词: 低碳铝镇静钢 硅含量的控制 碱度 炉渣控制

Study on the Silicon Content Controlling of Low Carbon Aluminium-Killed Steel in Tang Steel

Li Yun · Li Jing · Li Hong · Wang Xinhua · Wang Wanjun

(University of Science and Technology Beijing)

Xu Zhirong · Ding Guangyou · Liu Taixin

(No.1 Steelmaking Plant, Tangshan Iron and Steel Company)

Abstract: It has been studied on silicon content control of low carbon aluminium-killed steel in Tang steel for the process of hot metal desulfurization—LD—LF—calcium treatment on thin slab casting. The conclusions are as below: (1) The refining slag composition should be: $\text{CaF}_2 < 7.3\%$, $\text{Al}_2\text{O}_3 < 31\%$ and $\text{SiO}_2 < 7.5\%$ just enter in LF; (2) the quantity of LD slag dumping into the ladle $< 5 \text{ kg/t}$, $\text{SiO}_2 < 12\%$; the quantity of refining slag add in LD during tapping $< 3.5 \text{ kg/t}$, $\text{SiO}_2 < 4.81\%$; the quantity of lime $< 3.2 \text{ kg/t}$, $\text{SiO}_2 < 0.5\%$; the quantity of fluorite 1.1 kg/t , $\text{SiO}_2 < 14\%$; Both of them are necessary for adapting the silicon content in hot steel below 0.03% .

Keywords: low carbon aluminium-killed steel silicon content control basicity slag controlling

1 引言

冷轧用低碳铝镇静钢中较高的硅含量会使冷轧板表面产生“红锈”,从而影响了镀锌用冷轧板的镀锌质量,所以一般的冷轧用钢硅含量要求 $\leq 0.03\%$,镀锌用钢硅含量的要求更高。但是,采用 LF 精炼工艺生产低碳铝镇静钢时各钢厂硅含量基本上控制在 $\text{Si} \leq 0.05\%$,甚至有的 $\text{Si} \leq 0.08\%$ 。采取有效措施将钢中硅含量稳定控制在 0.03% 以下具有重要的现实意义。

文献[1~4]对低碳铝镇静钢增硅的原因及热力学、动力学因素进行了分析,并针对转炉下流量和石灰、萤石等原材料中 SiO_2 含量、 $[\text{Al}]$ 含量以及精炼底吹氩压力控制提出了一些措施。本文在前人工作的基础上,对 LF 精炼炉渣流量及构成和炉渣成分控制提

出更具体的控制措施,对现场具有更加实用的指导意义。

2 研究方法

试验工艺为:铁水脱硫—氧气顶吹转炉—LF—钙处理—薄板连铸,转炉容量为 150 t 。试验炉数为 3 炉。试验中,在铁水预处理结束后,转炉吹炼终点、LF 精炼全过程、以及中间包浇铸过程中分别取样,并于 LF 精炼过程中对钢液进行测温、定氧。铁水预处理结束后和转炉吹炼终点的取样用通常的方式进行,精炼与浇铸过程钢水取样采用北京科技大学专用取样器提取。全部渣样、钢铁样均采用化学法进行成分分析。

将转炉出钢及精炼过程所用的所有原材料进行成分分析。

3 试验结果及讨论

3.1 LF 精炼过程渣钢成分变化

试验炉次在 LF 精炼过程中部分渣、钢成分的变化举例如图 1 所示。由图 1 可见,刚入 LF 时钢中 [Si] 含量为痕迹,在 [Al₂O₃] 的含量达到一定程度时,随着 [Al₂O₃] 增加 [Si] 含量急剧上升;与此同时,渣中 SiO₂ 逐渐降低,而 Al₂O₃ 逐渐增加。

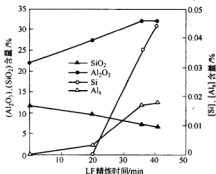


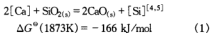
图 1 LF 精炼过程部分渣、钢成分变化

3.2 钢液增[Si]的原因及控制措施分析

分析钢液增硅的主要原因是,钢液中的 [Al] (或钙) 与渣中二氧化硅反应还原生成 [Si], 造成 [Si] 含量增加。其中, [Al₂O₃] 与渣中二氧化硅反应还原生成 [Si] 引起的钢液增硅量所占比例较大,但是钙与渣中二氧化硅反应还原生成 [Si] 引起钢液增硅也不可忽视。

在分析数据时发现,在精炼末期向钢液喂钙铁线后钢液中的 [Si] 增加了 0.004%~0.008%, 经质量平衡由钙铁粉及包芯线铁皮带入的 [Si] 仅 0.0003% 左右可以忽略不计, 而因钙与渣中二氧化硅反应还原生成 [Si] 引起钢液增硅是喂钙铁线后钢液增硅的主要原因, 而且喂线后再加热增硅量会更多。

精炼末期炉渣向钢液增硅的反应方程式为:



由式(1)可见,钙还原渣中二氧化硅引起钢液增硅的反应是能够自发进行的。

转炉下渣是 LF 精炼炉渣中二氧化硅的首要来源。图 2 是本次试验三炉钢转炉下渣量和回硅率的关系。由图 2 可见,钢液回硅率并非一定与转炉下渣量成正比。下渣量少,回硅率可能很高,同样,下渣量多,回硅率也可以很低。这说明可以通过控制精炼炉渣的成分控制炉渣向钢液增硅量。所以,要控制炉渣向钢液的增硅量,不仅要减少渣中二氧化硅的重量,而且还

要调整炉渣的成分。

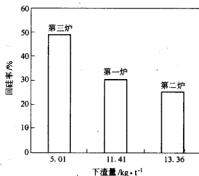
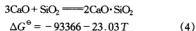
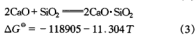
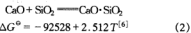


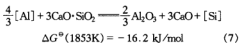
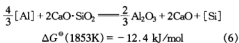
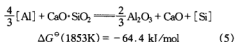
图 2 回硅率与转炉下渣的关系

3.3 精炼炉渣组成对抑制炉渣向钢液增硅的作用分析

低碳铝镇静钢 LF 精炼炉渣以 CaO-Al₂O₃ 为主。对于低碳铝镇静钢来说,精炼炉渣的主要作用除了脱硫和净化钢液以外,抑制炉渣向钢水回硅也是很重要的。高碱度对脱硫来说是必须的,理论上分析炉渣碱度对抑制炉渣向钢水回硅的作用:



由式(2)~式(4)可见,提高碱度可生成硅酸盐从而降低 a_{SiO_2} , 对抑制炉渣向钢液增硅有利,但是, [Al₂O₃] 能与硅酸盐反应生成 [Si]:



由式(5)~式(7)可见, ΔG° 均小于零, 而且等式右边的 CaO 和 Al₂O₃ 会继续自发反应生成钙铝酸盐降低 a_{CaO} 和 $a_{\text{Al}_2\text{O}_3}$, 使上述反应不断正向进行, 即由于 [Al₂O₃] 的存在, 硅酸钙的活度增加, 从而提高了 a_{SiO_2} 。因此, 提高炉渣碱度对钢液增硅起抑制作用还是促进作用及作用范围还需进一步研究。

MgO 来自转炉渣或钢包衬, 含量过高会增加炉渣

黏度,一般控制在6%~10%^[7]。

SiO₂的来源在文献[1,2]中详细分析,对于低碳铝镇静钢来说SiO₂是[Si]的来源,是有害的,应尽量减少。

CaF₂化渣效果非常好,有利于脱硫反应,但是会加剧炉渣向钢液增硅,所以CaF₂含量一般控制在小于7%为好。

3.4 炉渣调整

LF精炼炉渣的调整依据是:精炼所需渣量及脱硫和抑制钢液增硅要求的碱度 R 及SiO₂和CaF₂。

本次试验第三炉钢转炉下渣量最小,仅为5 kg/t,精炼过程渣量为16 kg/t,脱硫效果最好,而且喂钙线后加热前[Si]为0.031%,略微超标。结合第三炉生产实际,确定合理的脱硫和抑制钢液增硅的LF精炼炉渣组成及SiO₂含量为:转炉下渣量小于5 kg/t, SiO₂<12%;出钢精炼渣量3.5 kg/t, SiO₂<4.81%;石灰加入量3.2 kg/t, SiO₂<0.5%;萤石加入量为1.1 kg/t, SiO₂<14%;(2)控制LF渣中CaF₂<7.3%, Al₂O₃<31%, 碱度≤6, LF入炉SiO₂<7.5%。

4 结论

通过对唐钢生产的低碳铝镇静钢回硅原因及其对

炉渣成分的要求分析,得出生产硅小于0.03%钢的渣系为:CaF₂<7.3%, Al₂O₃<31%, 碱度≤6, LF入炉SiO₂<7.5%;炉渣组成为:转炉下渣量小于5 kg/t, SiO₂<12%;出钢精炼渣量3.5 kg/t, SiO₂<4.81%;石灰加入量3.2 kg/t, SiO₂<0.5%;萤石加入量为1.1 kg/t, SiO₂<14%。

参考文献

- 1 王凤珍,李庆胜,郭辉. 低碳铝镇静钢增硅的问题探讨. 河北冶金, 2003, (2)
- 2 曾加庆,张建平,范鼎东,贺庆,焦兴利,刘刚. 马钢CSP流程对钢水硅含量的控制. 见:2005中国钢铁年会论文集,北京:冶金工业出版社,2005
- 3 李军,程兴德,杨金成,冯妍. 攀钢低碳铝镇静钢[Si],[Al]的控制. 钢铁钒钛, 1998, 19(3)
- 4 蒋国昌. 纯净钢及二次精炼. 上海:上海科学技术出版社, 1996: 190
- 5 曲英. 炼钢学原理. 北京:冶金工业出版社, 1980
- 6 张肇. 冶金熔体的计算热力学. 北京:冶金工业出版社, 1998: 175
- 7 王俊,等译. 渣图集. 北京:冶金工业出版社, 1989: 102~105

微合金高强度钢中的纳米铁碳析出物^①

吴华杰 傅 杰 刘阳春

(北京科技大学)

摘 要:用化学相分析和 X 射线小角散射方法对两种 HSLA 钢 70A 和 B₂C 钢中的析出相的结构、质量分数和粒度分布进行了研究,分析了微合金元素及 C、N、S 等元素在钢中的存在形式。小角散射的结果表明,HSLA 钢中也存在大量纳米级的铁碳析出物,70A 中 <36 nm 的铁碳析出物的质量分数与同尺寸的 MC 粒子相当,B₂C 中 <36 nm 的铁碳析出物的质量分数比同尺寸的 MC 粒子要多很多。

关键词:HSLA 钢 相分析 纳米尺寸 铁碳析出物

Nano-Scaled Iron-Carbon Precipitates in HSLA Steels

Wu Huajie Fu Jie Liu Yangchun

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: Using chemical phase analysis and small angle X-ray scattering (SAXS) method, the precipitation composition, quantity and particle size distribution of two HSLA steels 70A and B₂C and different states of microalloy elements, C, N, S have been studied in this paper. It is found that many nano-scaled iron-carbon precipitates existed in HSLA steel. The mass percentage of iron-carbon precipitates with size less than 36 nm in 70A steel is as almost much as that of MC particles, but that of iron-carbon precipitates with size less than 36 nm in B₂C steel is much more than that of MC particles.

Keywords: HSLA steel chemical phase analysis nano-scaled iron-carbon precipitates

1 引言

大量的研究表明,微合金钢中析出相的结构、形貌、数量以及分布对材料的性能有重要的影响。研究析出相的方法主要有:透射电镜、扫描电镜、X 射线能谱仪和化学相分析等。运用透射电镜或扫描电镜与 X 射线能谱仪相结合的方法可以研究析出相的成分、结构、形貌特征,但电子显微镜分析很难对析出物粒度分布和质量分数做出定量分析,而讨论析出相的沉淀强化作用时又需要知道析出相的粒度分布和质量分数,利用化学相分析则可以克服上述不足。本文利用相分析和 X 射线小角散射方法对两种微合金高强度钢(HSLA 钢)中的微合金析出相进行了研究,另外我们在研究 CSP 生产的低微合金高强度钢(HSLC 钢)的强度为什么高时,发现钢中存在大量的纳米铁碳析出物^[1,2],本文也讨论了 HSLA 钢中的纳米铁碳化合物的作用。

2 实验材料及方法

研究对象为 σ_s 为 700~800 MPa 级的 HSLA 钢 70

A 和 B₂C,其化学成分如表 1 和表 2 所示,力学性能如表 3 所示。

表 1 70A 的化学成分(%)

| C | Si | S | P | Mn | Ni | Cr | Mo |
|-------|-------|-------|-------|--------|--------|-----------------|-----------------|
| 0.053 | 0.08 | 0.001 | 0.006 | 1.9 | 0.054 | 0.043 | 0.016 |
| Cu | V | Ti | Nb | O | N | Al ₁ | Al ₂ |
| 0.010 | 0.010 | 0.125 | 0.060 | 0.0020 | 0.0056 | 0.029 | 0.027 |

表 2 B₂C 的化学成分(%)

| C | Si | S | P | Mn | Ni | Cr | Mo | Cu |
|-------|-------|-------|--------|--------|--------|-----------------|-----------------|------|
| 0.062 | 0.47 | 0.011 | 0.0038 | 2.34 | 0.0046 | — | — | 0.11 |
| V | Ti | Nb | O | N | B | Al ₁ | Al ₂ | |
| 0.032 | 0.029 | 0.044 | | 0.0063 | 0.0067 | 0.21 | 0.21 | |

表 3 70A 和 B₂C 的力学性能

| 试样号 | $\sigma_{0.2}$ /MPa | σ_1 /MPa | δ /% |
|------------------|---------------------|-----------------|-------------|
| 70A | 693 | 749 | 18 |
| B ₂ C | 715 | 760 | 18 |

① 国家自然科学基金重点资助项目(No. 50334010)。

相分析技术利用 KCl 低温电解及抽滤收集的方法获得钢中的析出相,首先利用 X 射线衍射花样定性鉴定析出相的组成,然后采用化学溶解方法分离各析出相并定量测定析出相中各元素的量及析出相的总量,最后用 X 射线小角度散射定量测定析出相的粒度分布, X 射线小角散射法按 GB/T 13221—91 (ISO/TS 13762—2001)标准测定,误差小于 10%,分析测试工

作由国家钢铁材料测试中心完成。

3 实验结果与讨论

3.1 析出相结构

实验钢中析出相结构分析结果列于表 4。

表 4 析出相结构分析结果

| 试样 | 相类型 | 点阵常数, nm | 晶系 |
|------------------|--------------------------------|---|------|
| 70A | M ₃ C | $a_0 = 0.4510 - 0.4515; b_0 = 0.5080 - 0.5079; c_0 = 0.6730 - 0.6748$ | 正交晶系 |
| | NbN | $a_0 = 0.437 - 0.438$ | 面心立方 |
| | Ti(CN) | $a_0 = 0.425 - 0.426$ | 面心立方 |
| | TiC | $a_0 = 0.427 - 0.428$ | 面心立方 |
| B ₂ C | M ₃ C | $a_0 = 0.4523 - 0.4530; b_0 = 0.5088 - 0.5080; c_0 = 0.6743 - 0.6772$ | 正交晶系 |
| | Ti(CN) | $a_0 = 0.425 - 0.426$ | 面心立方 |
| | TiC | $a_0 = 0.430 - 0.431$ | 面心立方 |
| | Nb(CN) | $a_0 = 0.441 - 0.442$ | 面心立方 |
| | NbC | $a_0 = 0.447 - 0.448$ | 面心立方 |
| | VC | $a_0 = 0.415 - 0.416$ | 面心立方 |
| | M ₂₃ C ₆ | $a_0 = 1.068 - 1.070$ | 面心立方 |
| | MnS | $a_0 = 0.5224$ | 面心立方 |

可见, HSLA 钢中析出相主要为铁碳析出物 M₃C、M₂₃C₆ 和微合金元素的碳氮析出物 M(C_xN_y)。

3.2 析出相的质量分数

M₃C 或 M₃C + M₂₃C₆ 相中各元素的质量分数列于表 5。MC 相实际上包括 Ti(CN)、NbN、Nb(CN)、TiC、NbC、VC, 其中各元素的质量分数列于表 6。70 A 钢中化合硫的质量分数为 0.0018%, 化合氮的质量分数为 0.0055%; B₂C 化合硫的质量分数为 0.0091%, 化合氮的质量分数为 0.0065%。

表 5 M₃C 或 M₃C + M₂₃C₆ 相中各元素的质量分数 (%)

| 试样 | 碳化物类型 | Fe | Cr | Mn | Ni | C | Σ |
|------------------|---|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 70A | M ₃ C | 0.2030 | 0.0009 | 0.0023 | 0.0003 | 0.0148 | 0.2214 |
| B ₂ C | M ₃ C + M ₂₃ C ₆ | 0.3661 | 0.0006 | 0.0330 | 0.0005 | 0.0287 | 0.4290 |

表 6 MC 相中各元素的质量分数 (%)

| 试样 | Ti | V | Nb | C | N | Σ |
|------------------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| 70A | 0.0532 | 0.0013 | 0.0183 | 0.0114 | 0.0054 | 0.0895 |
| B ₂ C | 0.0270 | 0.0024 | 0.0177 | 0.0050 | 0.0055 | 0.0575 |

对比两种钢的化学成分, 从上述结果可以看出:

(1) 实验钢 70A 和 B₂C 中, 钢中的碳一部分以固溶态存在, 对 70A 其质量分数为 0.053% - 0.0148% - 0.0114% = 0.0268%, 约占总量的 50%; 对 B₂C 其

量分数为 0.062% - 0.0287% - 0.0055% = 0.028%, 约占总量的 45%。

(2) 氮主要以化合物形式存在, 对 70A, 氮基本上存在于 NbN 中; 对 B₂C, 0.0055% 的 N 存在于 MC 相中, 其余的 0.001% 以 AlN 形式存在。

(3) 对 70A, 43% 的 Ti 以 Ti(CN) 和 TiC 形式存在, 57% 固溶在基体中; 对 B₂C, Ti 基本上以 MC 相形式存在; 对两种钢, V 和 Nb 大部分未以 MC 形式析出。

(4) 根据化合硫的量和实验钢成分中的硫含量可知, 两种钢中硫基本上以硫化物形式存在;

(5) 相比钢成分中的 Al 和 Mn 含量来说, 化合硫结合的 Mn 及 AlN 结合的 Al 很少, 可以认为实验钢中的 Al 和 Mn 绝大部分以固溶态存在。

3.3 碳化物的粒度分布

3.3.1 电解粉末的粒度分布

电解粉末实际上包括表 4 中各相, 由表 5 和表 6 数据可知, 70A 电解粉末总量为 0.2214% + 0.0895% = 0.3109%, B₂C 的为 0.4290% + 0.0575% = 0.4865%。图 1 和图 2 分别是 X 射线小角散射方法测定的 70A 及 B₂C 电解粉末粒度分布直方图。

3.3.2 MC 的粒度分布

电解粉末除掉铁碳析出物 M₃C 和 M₂₃C₆ 后得到微合金碳氮析出相 MC 颗粒, 图 3 和图 4 是其粒度分

布直方图。

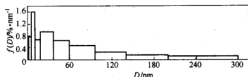


图1 70A电解粉末颗粒尺寸分布直方图

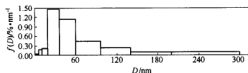


图2 B₂C电解粉末颗粒尺寸分布直方图

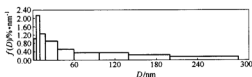


图3 70A中MC颗粒尺寸分布直方图

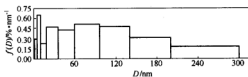


图4 B₂C中MC颗粒尺寸分布直方图

值得注意的是,在70A中,电解粉末颗粒尺寸分布直方图上有两个峰值(5~10 nm和18~36 nm),而在MC颗粒尺寸分布直方图上只有一个峰值(5~10 nm);在B₂C中,电解粉末颗粒尺寸分布直方图上只有一个峰值(18~36 nm),而在MC颗粒尺寸分布直方图上有两个峰值(5~10 nm和60~96 nm),原因有待进一步分析。

根据粒度分布和表5和表6的数据,可以计算出不同尺寸颗粒的质量分数。表7和表8列出了70A及B₂C不同尺寸颗粒的质量分数,它们基本上是碳化物的质量分数。由相分析过程可知,各尺寸电解粉末的质量分数减去相同尺寸MC的量即为此尺寸的铁碳析出物的量。

表7 70A不同尺寸颗粒的质量分数

| 颗粒种类 | 粉末总量/% | 试样中不同尺寸颗粒比例/% ^① | | | | <18 nm 颗粒的质量分数/% | <36 nm 颗粒的质量分数/% |
|------|--------|----------------------------|-----------|-----------|-----------|------------------|------------------|
| | | 1~5 nm | 5~10 nm | 10~18 nm | 18~36 nm | | |
| 电解粉末 | 0.3109 | 0.77/3.1 | 1.59/8.0 | 0.68/5.4 | 0.93/16.8 | 0.0513 | 0.1035 |
| MC | 0.0895 | 1.05/4.2 | 2.15/10.7 | 1.26/10.1 | 0.91/16.4 | 0.0224 | 0.0371 |

① 分子— $f(D)$, %/nm;分母—不同尺寸颗粒质量百分数占整个颗粒质量百分数的比例。

表8 B₂C不同尺寸颗粒的质量分数

| 颗粒种类 | 粉末总量/% | 试样中不同尺寸颗粒比例/% ^① | | | | <18 nm 颗粒的质量分数/% | <36 nm 颗粒的质量分数/% |
|------|--------|----------------------------|----------|----------|-----------|------------------|------------------|
| | | 1~5 nm | 5~10 nm | 10~18 nm | 18~36 nm | | |
| 电解粉末 | 0.4865 | 0.06/0.2 | 0.19/1.0 | 0.23/1.8 | 1.46/26.3 | 0.0146 | 0.1425 |
| MC | 0.0575 | 0.30/1.2 | 0.65/2.2 | 0.23/1.8 | 0.47/8.4 | 0.0036 | 0.0084 |

① 分子— $f(D)$, %/nm;分母—不同尺寸颗粒质量百分数占整个颗粒质量百分数的比例。

由表7和表8可见,HSLA钢70A和B₂C中,<18 nm的MC质量分数分别为0.0224%和0.0036%,而<18 nm的铁碳化物的质量分数,对70A为0.0513%—0.0224%=0.0289%,对B₂C为0.0146%—0.0036%=0.0110%;<36 nm的MC质量分数分别为0.0371%和0.0084%,而<36 nm的铁碳化物的质量分数,对70A为0.1035%—0.0371%=0.0664%,对B₂C为0.1425%—0.0084%=0.1341%。可见,70A中<36 nm的铁碳析出物的质量分数与同尺寸的MC粒子相当,B₂C中<36 nm的铁碳析出物的质量分数比同尺寸的MC粒子要多两个数量级,这说明HSLA钢中也存在大量的纳米级铁碳析出物。析出

相的尺寸和质量分数对沉淀强化的影响很大,当讨论HSLA钢中微合金元素的细晶强化与沉淀强化作用时不应忽视纳米铁碳析出物的贡献。这些粒子的结构、析出规律及强化机理有待进一步研究。

4 结论

(1) 在试验条件下,HSLA钢中45%~50%的碳以固溶态存在;氮以化合物形式存在,对70A氮基本上存在于NbN中,对B₂C约85%存在于MC相中,15%以AlN形式存在;对70A,43%的Ti以Ti(CN)和TiC形式存在,57%固溶在基体中,对B₂C,钛基本上以MC相形式存在;对两种钢,V和Nb大部分未以MC形式

析出;硫基本上以硫化物形式存在;实验钢中的 Al 和 Mn 绝大部分以固溶态存在。

(2) 70A 中 $< 36 \text{ nm}$ 的铁碳析出物的质量分数与同尺寸的 MC 粒子相当, B_2C 中 $< 36 \text{ nm}$ 的铁碳析出物的质量分数比同尺寸的 MC 粒子要多很多, 这说明 HSLA 钢中也存在大量的纳米级铁碳析出物, 当讨论 HSLA 钢中微合金元素的细晶强化与沉淀强化作用时

不应忽视纳米铁碳析出物的贡献。

参考文献

- 1 傅杰, 康永林, 柳得椿, 等. CSP 工艺生产低碳钢中的纳米碳化物及其对钢的强化作用. 北京科技大学学报, 2003, 25(4): 328
- 2 傅杰, 康永林, 柳得椿, 等. 电炉 CSP 工艺生产 HSLC 钢的研究与开发. 北京科技大学学报, 2003, 25(5): 449

含铌易切削非调质钢 YF45VNb 性能的研究

薛立秋 朱 荣 梁立群

(北京科技大学)

常开地 张永军

(首钢特殊钢研究所)

摘 要:通过硅钙合金的处理,研制了一种含铌的易切削非调质钢 YF45VNb,并进行了切削性能和力学性能测试。结果表明,在钢中加入适量的铌,对钢材的力学性能无明显的不利影响, YF45VNb 钢的力学性能符合国家标准,易切削性能良好。

关键词:易切削 非调质 铌 性能

A Study on the Properties of YF45VNb Non-Quenched Steel

Xue Liqiu Zhu Rong Liang Liqun

(University of Science and Technology Beijing)

Chang Kaidi Zhang Yongjun

(Special Steel Institute, the Shougang Group)

Abstract: A novel type of free cutting non-quenched steel bearing Nb of YF45VNb has been developed by treatment with calcium-silicon alloy. The machining and mechanical tests of the steel were conducted. It is shown from the results that the YF45VNb steel possesses good machinability and mechanical properties, which meets the National Standard of non-quenched steel YF45MnV. Nb does not impair its mechanical properties in a certain concentration range of it in the steel.

Keywords: free-cutting non-quenched Nb property

1 引言

非调质钢作为重要的特殊钢种,主要用来制造曲轴、连杆、半轴、转向节、轮毂、高强度螺栓、丝杠等零件。在发达国家,非调质钢应用极为成功,以汽车为例,德国汽车行业中锻件 70% 以上采用非调质钢制造,日本三菱汽车公司的汽车用锻件中非调质钢占有率也超过 80%,非调质钢有着广阔的应用前景。但是我国现行生产的非调质钢多以贵重金属钒作为硬化元素,成本较高,需要找到能替换钒的廉价硬化元素来降低非调质钢的生产成本。另外,随着机械自动化水平的提高,对非调质钢的易切削性能提出了更高的要求,因此,开发易切削非调质钢具有非常重要的意义。

2 实验

2.1 冶炼及热加工

所用原料为首钢生产的 45 号钢,其质量分数(%)为: C 0.45; Si 0.18; Mn 0.64; S 0.0081; P 0.016。冶炼是在北京科技大学高温合金冶炼实验室的 25 kg 真空感应炉中进行的,冶炼温度为 1600℃。每炉熔化 25 kg 45 号钢,熔清后先加入 25 g Ca-Si 粉(含 Ca 28.4%; Si 54.1%; Al 1.39%)脱氧,然后顺序加入锰铁、碳粉、

硅铁、硫化亚铁、铌铁、铁钒调整钢水成分。再加入 25 g Ca-Si 粉和 20 g 金属钒处理钢水,搅拌 2 min 后将钢水倒入模中,浇铸成圆锭。所炼钢种化学成分如表 1 所示。

表 1 YF45VNb 的化学成分(%)

| C | Si | Mn | S | P | V | Nb | Ti |
|------|------|------|------|-------|------|-------|-------|
| 0.48 | 0.45 | 0.93 | 0.11 | 0.005 | 0.05 | 0.073 | 0.026 |

将上述钢锭在 1150℃ 左右,锻成 $\phi 80$ mm 和 $\phi 20$ mm 两种规格的圆坯,然后在空气中冷却至室温,前者用于切削实验,后者用于加工力学性能试样。

2.2 力学性能测试

将圆棒料加工成标准力学性能试样,总长 160 mm,中间测试段长 40 mm,直径 8 mm,两端夹持部分 40 mm。拉伸试验在北京科技大学新金属材料国家重点试验室的 MTS810 材料试验机上进行,硬度和冲击试验在北京科技大学力学性能测试中心 HB-3000B 布氏硬度计上进行,钢球直径 10 mm,保持时间 12 s,硬度样的直径 14 mm,高 12 mm,钢球打在每个试样的中心,打 3 个试样,取平均值。冲击试样加工成夏比 V 形缺口标准试样。

所炼钢种的力学性能如表 2 所示,可以看出钢的

各项力学性能指标均已达到或超过国家标准 GB 8731—88 中相近非调质钢 YF45MnV 的力学性能。

表2 YF45VNb的力学性能

| 试样号 | 抗拉强度 /MPa | 屈服强度 /MPa | 伸长率 /% | 断面收缩率 /% | 硬度 (HB) |
|---------|--------------|--------------|-----------|-------------|------------|
| 1 | 555 | 815 | 19.5 | 49 | 256 |
| 2 | 535 | 820 | 20.6 | 48 | 264 |
| 3 | 540 | 825 | 20.8 | 50 | 266 |
| YF45MnV | ≥520 | ≥800 | ≥15.0 | ≥40.0 | 266 |

2.3 切削试验

2.3.1 实验方法

钢材的易切削性能主要通过刀具寿命间接评定。刀具寿命是指在一定切削条件下切削某种金属材料时,刀具的某一表面(如后刀面)磨损到规定程度时实际所承受的切削时间(t /min)。车削过程中刀具经历初期磨损和正常磨损最后达到剧烈磨损即寿命终点,一般认为硬质合金车刀后刀面磨损宽度(VB)达0.30 mm时为剧烈磨损。切削实验是在北京理工大学切削技术研究室进行的。设备为C620-3型卧式车床,有调速装置,车床刚性良好。实验刀具为YT14硬质合金机夹式可转位外圆车刀,其主要几何参数为:前角 $\gamma_0=10^\circ$,后角 $\alpha_0=6^\circ$,刃倾角 $\lambda_s=-3^\circ$,主偏角 $\kappa_r=75^\circ$ 。切削条件为:保持进给量 $f=0.195$ mm/r,切削深度 $a_p=1$ mm,切削速度 $v=170$ m/min、185 m/min、200 m/min、215 m/min;对于45钢: $v=120$ m/min、135 m/min、150 m/min、170 m/min,不使用切削液。首先将钢坯车去外皮,然后在上述条件下用其进行车削实验。每经一定的车削时间(比如一两刀后),停车取下刀具在读数显微镜下观察并测量刀具后刀面的磨损情况。另外,钢的易切削性能还要结合加工表面的粗糙度或光洁度、切屑的处理性即切削过程中切屑自动碎断和排除的难易程度来综合评定。

2.3.2 实验结果

保持进给量和切削深度不变,改变切削速度,分别对YF45VNb易切削钢和45钢试件进行刀具耐用度切削实验,获得的刀具磨损曲线如图1和图2所示。

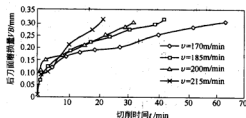


图1 切削 YF45VNb 钢时刀具 YT14 的磨损曲线

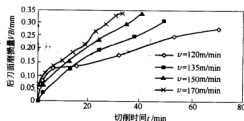


图2 切削 45 钢时刀具 YT14 的磨损曲线

由图1可以看出,切削 YF45VNb 钢时的刀具磨损曲线形态比较规则,正常磨损阶段十分明显,属于标准型磨损曲线,刀具磨损比较均匀,在 VB 达到 0.30 mm 时,在 $v=200$ m/min 时,用了 32 min;在 $v=170$ m/min 时,达到了 80 min,这充分说明了 YF45VNb 钢具有十分优良的切削加工性能。从图2可以看出,切削 45 号钢时,刀具后刀面磨损量达到 0.12 mm 时所用的时间不超过 15 min。比较两种材料的刀具磨损曲线,可以得出 YF45VNb 钢的易切削性能要超过 45 号钢。

实验中切削过程平稳,切屑主要呈 C 形,伴有少量螺旋屑,排除顺畅,切屑呈黄白色,加工表面粗糙度较低。

3 结论

(1) 现行生产的钎非调质钢 YF45MnV 的钎含量在 0.10% 左右,在钎非调质钢中加入适量的钎,部分代替贵重金属钎,控制钎含量在 0.04%~0.06%,对钢材的力学性能无明显的不利影响,可以降低成本。

(2) 新研制的易切削非调质钢 YF45VNb 的力学性能符合国家相近非调质钢种 YF45MnV 的标准,易切削性能良好,能赶上甚至超过 45 钢,可以满足在数控机床床上批量生产的需要。

参考文献

- 1 项程云. 合金结构钢. 北京:冶金工业出版社,1999:432. 特殊钢丛书
- 2 Yamamoto S. Development of free cutting steel without lead[J]. Netsu Shori (Journal of the Japan Society for Heat Treatment), 2000, 40(3): 104
- 3 Pennington J N. "Green" steel eliminates lead. Modern Metals (USA), 1999, 55(11): 38
- 4 Reynolds P E, Abernethy K, Gilroy S P. The effect of copper and tin on the properties of structural, wire rod and free cutting steels. The Recycling of Metals, 1999, June: 231
- 5 Radulescu A G, Ashton J D, Broughton L R, Dellmann J G. Machinability comparison of tin-bearing replacement for free-machining steels. Iron and Steel Society/AIME, 2001, 39: 45
- 6 江来珠, 崔昆. 易切削相组成、形态及面积分数对硫系易切削钢切削性能的影响. 机械工程学报, 1993, 29(2): 58

20CrMnTi(H)钢横向高温延塑性的研究

武守防 李 宏

王恭亮 梁 玫

(北京科技大学)

(石家庄钢铁公司)

摘 要:研究了不同规格的 20CrMnTi(H) 钢其热塑性的变化,结果表明,在 600~900℃ 时,150 mm×150 mm 的 RA 都在 50% 以上,而 180 mm×220 mm 的 RA 大部分仅略高于 40%。150 mm×150 mm 的塑性—脆性转变温度在 1000~1100℃,180 mm×220 mm 的塑性—脆性转变温度在 900~1000℃。两种铸坯在 600~900℃ 范围内有较多屈服现象发生,高于 900℃ 时则没有。文中为减少表面纵裂纹缺陷提出了建议。

关键词:热塑性 塑性—脆性转变温度 屈服现象

The Research of Transverse Hot Ductility of 20CrMnTi(H)Steel

Wu Shoufang Li Hong

Wang Gongliang Liang Mei

(University of Science and Technology Beijing)

(Shijiazhuang Iron and Steel Co.)

Abstract: The change of hot ductility of 20CrMnTi(H) steel with different specifications has been investigated in this paper. The results show that the RA value of 150 mm×150 mm can reach above 50%, The most RA value of 180 mm×220 mm can only reach 40%. The ductile-brittle transition temperature of 150 mm×150 mm was in the range of 1000~1100℃, The ductile-brittle transition temperature of 180 mm×220 mm was in the range of 900~1000℃. A lot of yield phenomenon arises in the two casting blank between 600~900℃, No yield phenomenon occurs above 900℃. Some suggestions were provided for decrease of longitudinal surface cracks.

Keywords: hot ductility ductile-brittle transition temperature yield phenomenon

1 引言

石钢生产的 20CrMnTi(H) 钢铸坯表面有时产生纵裂纹,反映出铸坯在冷却过程中的冷却强度和表层横向抗拉强度、延塑性不相匹配。为了指导齿轮钢的生产操作,本研究对石钢生产的齿轮钢铸坯的表层横向高温延塑性、抗拉强度和屈服现象与温度的关系进行了测定。

2 实验方法

石钢目前生产的含钛钢主要有两种规格,分别为 150 mm×150 mm 和 180 mm×220 mm,其化学成分如表 1 所示。试样加热的历程如图 1 所示。铸坯取样的方法是,沿着拉坯方向切割大约 30~40 mm 的铸坯,然后两个断面刨光成 20 mm 厚的试样,然后按照图 2 所示,沿着断面的边缘切取 4 个试样。试样切割下来后先去掉 0.5 mm 的表皮,也就是图 2 中 a 的尺寸,然后加

工成 $\phi 10$ mm×110 mm 的圆棒,在 Gleeble-1500 热模拟机进行高温拉伸实验。由于推压剪切下来的铸坯边缘是斜的,在切取试样中不能保证图中尺寸 a 都相同,a 大致等于 0.5~1.0 mm。

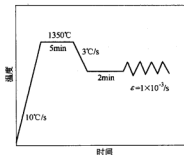


图 1 试样加热的历程

表 1 试验钢种的化学成分(%)

| 炉 号 | 规 格 | C | Si | Mn | P | S | Cr | Ti | Ni | Al ₂ | Mn/S |
|--------|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|------|-------|------|-----------------|------|
| 104588 | 150 mm×150 mm | 0.188 | 0.272 | 0.994 | 0.012 | 0.007 | 1.14 | 0.084 | 0.01 | 0.021 | 142 |
| 204759 | 180 mm×220 mm | 0.188 | 0.265 | 1.03 | 0.014 | 0.005 | 1.23 | 0.081 | 0.01 | 0.022 | 206 |

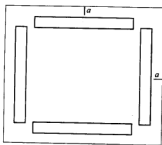


图2 Gleeble棒取样示意图

3 实验结果与讨论

3.1 坯形不同对含钛钢高温力学性能的影响

试样的断面收缩率与温度的关系如图3所示,抗拉强度与温度的关系如图4所示。

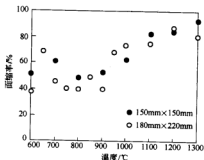


图3 表层试样的断面收缩率随温度的变化

由图3可以看出,两种铸坯都是从900℃往下进入高温脆性区,面缩率在800℃时达到最低点,然后上升约在700~650℃时又到达一个较高点,这之后在600℃时再降到较低的程度。虽然150mm×150mm铸坯在这段区域里的取样少一些,但可以明确地看出,

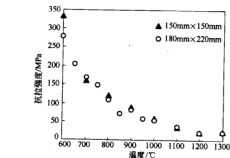
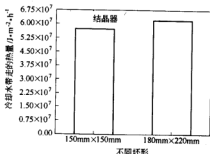


图4 试样抗拉强度随温度的变化

600~900℃之间的面缩率比较低,最小点为800℃左右,面缩率略低于50%,在700~650℃时升高后于600℃时又降低到略高于50%的程度。180mm×220mm铸坯在650~900℃之间的面缩率比较低,最小点也是800℃左右,面缩率约为40%,在700~650℃时升高后于600℃时又降低到40%以下。一般认为,铸坯的面缩率小于40%、在有应力发生的时候有可能产生裂纹^[1]。因此180mm×220mm铸坯在这一段区域中生成裂纹的可能性比较大。另外,两种坯形的塑性—脆性转变温度也不尽相同,150mm×150mm铸坯的塑性—脆性转变温度发生在1000~1100℃,而180mm×220mm铸坯的塑性—脆性转变温度发生在900~1000℃。

图4可以看出,在600~800℃时试样的抗拉强度随着温度的升高而降低的速率较快,800~1300℃试样的抗拉强度随着温度的升高而降低的速率较慢。总的看来,在600~900℃的脆性区内,除700℃外,150mm×150mm铸坯的抗拉强度要稍高于180mm×220mm铸坯的抗拉强度。而在900~1300℃时,二者的抗拉强度相差不大。

3.2 不同坯形的冷却强度的对比

150mm×150mm铸坯和180mm×220mm铸坯在结晶器和二冷段的冷却情况如图5所示。可以看出在结晶器中,冷却水从180mm×220mm铸坯表面带

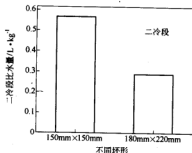


图5 不同坯形在结晶器与二冷段冷却状况的对比

走的热量为 $6.207 \times 10^7 \text{ J}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$, 从 $150 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ 铸坯表面带走的热量为 $5.735 \times 10^7 \text{ J}/(\text{m}^2 \cdot \text{h})$ 。从 $180 \text{ mm} \times 220 \text{ mm}$ 铸坯表面带走的热量比 $150 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ 铸坯高约 8% 左右。而在二冷区, $150 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ 铸坯的比水量为 0.567 L/kg , $180 \text{ mm} \times 220 \text{ mm}$ 铸坯为 0.288 L/kg 。

3.3 屈服现象与裂纹产生的关系

屈服现象是金属材料在拉伸实验时开始产生宏观塑性变形的一种标志。大量的实验证实微裂纹的产生与试件的屈服有关^[2]。一般认为影响屈服强度的内在

因素有金属本性及其晶格类型、晶粒大小和亚结构、溶质元素和第二相;外在因素有温度、应变速率和应力状态。从图 6 和图 7 中可以看出, 从 $600 \sim 900^\circ\text{C}$ 的 8 个试样里有 5 个都出现了屈服现象, 约占 62.5%。从实验结果来看, 并不是所有的试样都产生屈服现象, 在 900°C 以上的试样中, 两种铸坯都没有发现屈服现象的产生, 而在 $900 \sim 1300^\circ\text{C}$ 之间是属于塑性较好的区域。对比图 6 和图 7, 可以看出, 同样是在 800°C 下拉伸, $150 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ 铸坯产生屈服现象时的应力比 $180 \text{ mm} \times 220 \text{ mm}$ 铸坯产生屈服现象时的应力要高出不少。

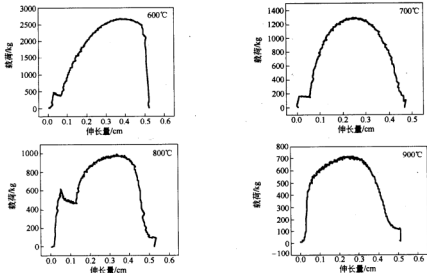


图 6 $150 \text{ mm} \times 150 \text{ mm}$ 铸坯载荷与伸长量的关系

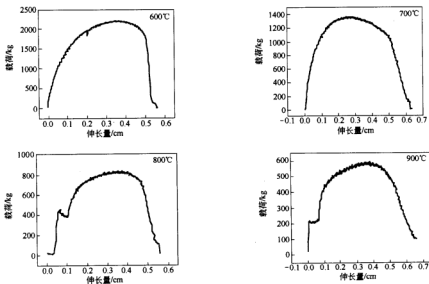


图 7 $180 \text{ mm} \times 220 \text{ mm}$ 铸坯载荷与伸长量的关系

3.4 讨论

上述实验结果表明,同一种钢不同坯形铸坯的高温力学性能和屈服现象的发生与冷却强度和温度有关。

冷却强度不同,铸坯表层晶粒度也将有所差别,冷却强度大,铸坯表层晶粒细小致密,其高温延塑性也较好,冷却强度小,铸坯表层晶粒粗大,其高温延塑性稍差。冷却强度对塑性—脆性转变温度也有重要的影响,冷却强度大有助于提高塑性—脆性转变温度^[3]。在某一个拉力下试样产生屈服现象,其内部可能产生了晶粒位错或滑移,物理屈服现象实际上使这一阶段塑性变形失去加工硬化作用,使金属失去均匀变形,晶粒边界滑移实际上就是产生了内部微裂纹。另外在结晶器里若形成了小的裂纹,则在900℃以下会逐渐扩展。因此,无论是从防止产生裂纹还是防止已经产生的裂纹长大来说,要么快速通过900~600℃这段区域,要么设法提高表层的抗拉强度,对于后者来说,提高铸坯表面冷却水强度是非常重要的。

4 结论

(1) 在600~900℃范围内,150 mm×150 mm铸坯的断面收缩率都在50%以上,而180 mm×220 mm铸坯的断面收缩率大部分仅略高于40%。

(2) 150 mm×150 mm铸坯的塑性—脆性转变温度发生在1000~1100℃,而180 mm×220 mm铸坯的塑性—脆性转变温度发生在900~1000℃。

(3) 600~900℃范围内,两种铸坯都出现了屈服现象,在高于900℃的范围内则没有屈服现象。

参考文献

- 1 Barrie Mintz. The influence of composition on the hot ductility of steels and to the problem of transverse cracking. *ISIJ International*, 1999, 39(9): 833~855
- 2 孙茂才. 金属力学性能. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 2003: 69~72
- 3 Kim S K, Lee Y D, Hansson K, Fredriksson. Influence of cooling rate on the hot cracking formation of nickel rich alloys. *ISIJ International*, 2002, 42(5): 512~519

轴承钢中钙铝酸盐夹杂物行为研究

石超民¹ 缪新德^{1,2} 于春梅¹ 杜建峰^{1,2} 朱惠刚^{1,2} 成国光¹

(1 北京科技大学 2 兴澄特殊钢公司)

摘要:研究了轴承钢生产中各因素对钢中D类夹杂物形成的影响。对国内某特殊钢厂轴承钢中夹杂物进行了检验分析,发现钢中D类夹杂物存在多种形式;通过感应炉重熔实验,发现钢中Al含量对夹杂物的影响很大,Al过量,在MgO炉衬条件下,会大量生成 $MgO \cdot Al_2O_3$;当钢中Ca含量较高时,夹杂物全部变性为球状钙铝酸盐。研究表明,控制钢水中Ca、Mg、Al成分,是控制D类夹杂的重要手段。

关键词:夹杂物 钙铝酸盐 碱度 轴承钢

Behaviour of Calcium-Aluminates Inclusions in Ball Bearing Steel

Shi Chaomin¹ Miao Xinde^{1,2} Yu Chunmei¹

Du Jianfeng^{1,2} Zhu Huigang^{1,2} Cheng Guoguang¹

(1 University of Science and Technology Beijing 2 Xingcheng Special Steel Co.)

Abstract: In this paper the formation and transformation of non-metallic globular inclusions (Type-D inclusions) in ball bearing steel production have been studied. There are different kinds of Type-D inclusions in the commercial specimens of bearing steel from SEM inspection. The content of Al has an important effect on inclusions formation in the experiment of the induction furnace. A great amount of $MgO \cdot Al_2O_3$ can be formed with higher Al deoxidation in MgO crucible melting. With high content of Ca, the inclusions of $MgO \cdot Al_2O_3$ spinel will become calcium-aluminates entirely. It is shown that controlling the content of Ca, Mg, Al in liquid steel have an important function on the Type-D inclusions.

Keywords: inclusion calcium-aluminates basicity ball bearing steel

1 引言

轴承钢中夹杂物控制是冶金科研工作者非常关心的问题,目前常用检验标准中把钢中夹杂物分为A(硫化物)、B(氧化铝)、C(硅酸盐)、D(球状不变形夹杂物),各类夹杂对轴承寿命的危害性按大小可以排成D→B→C→A的次序。对夹杂物形态来说,球状不变形夹杂对轴承寿命危害极大,钙铝酸盐夹杂物是其中的主要类型之一,夹杂的尺寸对轴承疲劳极限的影响极为明显,尺寸愈大,疲劳寿命愈短。

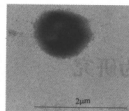
关于轴承钢中钙铝酸盐的研究报道不少,文献指出钙铝酸盐夹杂物的生成自由焓变化(ΔG)在炼钢温度下都是负值^[1],在高碱度精炼渣生产的轴承钢中,总能找到钙铝酸盐和镁铝尖晶石夹杂,控制[Ca]、[O]含量,对控制钙铝酸盐夹杂物的形成和成分转变有重要意义^[2-6]。本文对国内某厂轴承钢中D类夹杂物析出形貌、尺寸及分布情况进行了观察,从理论上分析了轴承钢生产过程中钙铝酸盐的生成可能性,计算了钢中

酸溶铝含量对钢中钙镁含量的影响,并在实验室里考察了各影响因素对钙铝酸盐生成可能性的影响。

2 轴承钢中夹杂物形貌

取国内某特钢厂生产的GCr15连铸180 mm×180 mm小方坯以及轧制后的 $\phi 45$ mm棒材,制备成电镜样,采用SEM观察其中D类夹杂物的形态、大小和分布,并利用能谱分析定性鉴定,发现D类夹杂大致可分为以下几种:独立钙铝酸盐夹杂物(图1)、独立 $MgO \cdot Al_2O_3$ 夹杂物(图2)、Ca-Mg-Al-O复合态夹杂物(图3)、外面包有硫化物的复合夹杂物(图4)。

在扫描观察中,单独存在的钙铝酸盐以及复合态夹杂物比较少,而镁铝尖晶石相对较多。通过以上分析表明,轴承钢中D类夹杂物存在的形貌较为复杂,必须区分不同夹杂物性质,进而摸清其生成规律。有关轴承钢中镁铝尖晶石的形成行为文献[7]已经进行了较为深入的研究,本文研究的重点是钙铝酸盐形成机理和控制。



Full scale=26 cps Cursor:9.5275 keV

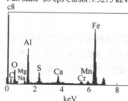
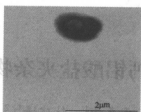
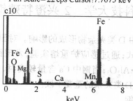
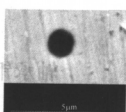


图1 独立钙铝酸盐夹杂物



Full scale=22 cps Cursor:7.7675 keV

图2 独立 MgO·Al₂O₃ 夹杂物

Full scale=24 cps Cursor:8.2875 keV

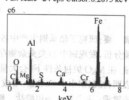
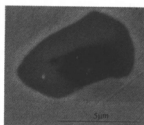
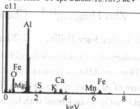


图3 Ca-Mg-Al-O 复合态夹杂物



Full scale=51 cps Cursor:10.7675 keV



Full scale=44 cps Cursor:7.8475 keV

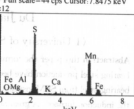


图4 外面包有硫化物复合球形夹杂物(能谱图左为中心氧化物,右为边部硫化物)

3 轴承钢夹杂物控制实验研究

3.1 实验方法

本实验选用某特殊钢厂生产的轴承钢轧制样,设计了不同成分的炉渣,在10 kg 感应炉中进行熔炼,探索轴承钢中D类夹杂物形成规律及影响条件,重点考虑炉钢中Al、Ca、Mg含量对轴承钢中夹杂物的影响,Al含量以金属纯铝加入钢液的形式调整,Ca含量以添加硅钙合金来控制,Mg含量则是冶炼过程中主要由于Al还原MgO炉衬进入钢液而变化。实验的炉渣成分设计范围为:CaO 50%~60%、Al₂O₃ 25%~35%、MgO 5%~10%、SiO₂ 8%~12%、CaF₂ 0~15%。

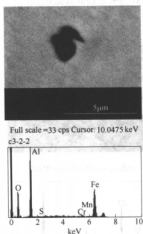
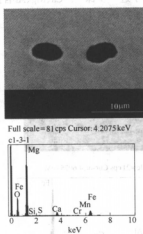
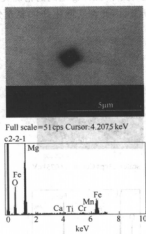
实验用轧制好的φ45 mm 轴承钢,每炉约7 kg,配渣约500 g,将钢样和渣一起在中频感应炉中熔化化清之后,加入适当的合金,取渣样,测温,然后将钢水浇注成小钢锭,成形后在空气中冷却,对取得的渣样和钢样

进行成分分析(钢样主要分析了酸溶Al含量、全Ca含量、全Mg含量),并制备钢样进行扫描电镜观察。

3.2 实验结果与讨论

3.2.1 [Al]含量的影响及讨论

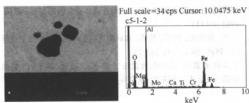
钢样的分析结果表明,不加铝的钢样微量成分与初始样比较,变化都不太大:[Al]含量为0.01%左右,[Mg]含量在0.0005%左右,[Ca]含量为0.0005%以下;加铝后由于加铝量的不同,[Al]含量中为0.1%~0.4%:[Mg]含量为0.0042%~0.0057%,[Ca]含量为0.0005%左右。从电镜扫描结果发现,感应炉重熔但没有加铝的钢样中夹杂物的类型与实际生产情况比较相似,其中发现了许多Al₂O₃夹杂,如图5所示;加铝熔炼的钢中[Al]含量明显升高,都在0.1%~0.4%,在钢中却没有找到单独Al₂O₃夹杂,而找到一些MgO·Al₂O₃夹杂,并发现有大量的MgO夹杂存在,如图6和图7所示。在这些钢中都没有找到钙铝酸盐。

图5 低[Al]钢中 Al_2O_3 夹杂图6 高[Al]钢中 MgO 夹杂图7 高[Al]钢中 MgO 夹杂

Al的加入量对夹杂物有很大的影响,控制着夹杂物性质的变化,当[Al]含量比较低时(0.01%左右),能找到许多 Al_2O_3 夹杂;当[Al]含量比较高时(0.1%~0.4%),Al能够与 MgO 炉衬反应,置换出其中的Mg进入钢液,钢液凝固后就形成 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 和 MgO 夹杂;同时钢中过高的Mg含量抑制了 $x\text{CaO} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3$ 的生成。

3.2.2 渣中 CaF_2 和 MgO 的影响

渣系各成分中, CaF_2 对夹杂物形成的影响作用也比较大,加入 CaF_2 无论[Al]含量高低都生成了许多 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 夹杂,这可能是 CaF_2 侵蚀炉衬,使 MgO 进入钢液中,从而有利于 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 夹杂的生成,如图8所示。

图8 加 CaF_2 钢中 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 夹杂

渣中 MgO 成分对钢中 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 夹杂的生成影响比较小,在渣系中 MgO 含量最高的钢中,由于酸溶Al含量不高,其中没有发现 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 和 MgO 夹杂;而在渣中 MgO 含量并不高的钢中,由于酸溶Al含量比较高,能发现很多的 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 和 MgO 夹杂。

3.2.3 [Ca]含量的影响及讨论

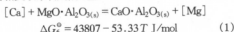
未经钙处理的钢中,[Al]含量为0.01%左右,[Mg]含量在0.0005%左右,[Ca]含量为0.0005%以下,经电镜观察,发现了许多 Al_2O_3 单独存在,如图9

所示;进行微量钙处理后,钢样[Al]含量在0.01%~0.08%左右,[Mg]含量在0.0005%以下,[Ca]含量在0.0018%~0.0037%,发现钢中只存在大量规则的球形 $x\text{CaO} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3$,如图10和图11所示。

钙对夹杂物变性作用非常明显,高[Ca]含量的轴承钢,其夹杂物都变性为球形钙铝酸盐,没有生成 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$,这说明Mg、Ca有一定的牵制作用,当Mg占优势的时候,能大量生成 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$,反之则大量生成钙铝酸盐夹杂。

通过实验发现,钢中Al、Ca、Mg含量对D类夹杂物的影响比较重要,因此控制D类夹杂,要从控制钢中Al、Ca、Mg含量入手。研究表明,随着钢中Al含量的增加,Mg含量增加,并且在高碱度渣($\text{CaO}/\text{SiO}_2 \geq 3$)条件下,钢中Mg含量增加的趋势更加明显,从而导致轴承钢中 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 形成的可能性提高。同样,随着钢中酸溶Al含量的增加,Ca含量也增加,尤其是在高碱度条件下,影响更加显著,在钢中低[Mg]含量的情况下,就会生成球状的 $x\text{CaO} \cdot y\text{Al}_2\text{O}_3$ 夹杂物。

实验还表明,钙铝酸盐与 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 的生成有一定的相关联系,根据反应:



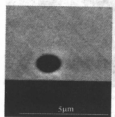
据炉渣结构的共存理论^[2]和热力学平衡,推导了炉渣成分对轴承钢中[Ca]、[Mg]含量影响的理论模型,得出1773 K时:

$$\lg [\% \text{Ca}] / [\% \text{Mg}] = \lg N_{\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3} - \lg N_{\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3} + 0.57 \quad (2)$$

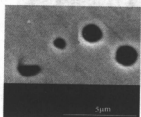
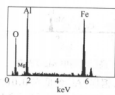
可以看出,在高碱度条件下,钙铝酸盐与 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 很容易相互转换,当[Ca]含量较高时,就会生成钙铝酸盐;相反,当[Mg]含量较高时,就会生成 $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ 。

Al_2O_3 , 其中 Ca、Mg 之间的精确关系有待于进一步深入研究, 因此在实际生产中要充分优化地控制钢中

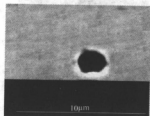
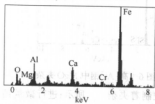
Ca、Mg、Al 含量, 达到 D 类夹杂物的最低化。



scale=23 cps Cursor: 4.6075 keV



scale=21 cps Cursor: 4.6075 keV



scale=26 cps Cursor: 4.6075 keV

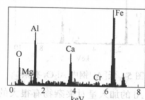


图9 非钙处理钢中 Al_2O_3 夹杂

图10 钙处理钢中 $xCaO \cdot yAl_2O_3$ 夹杂

图11 钙处理钢中 $xCaO \cdot yAl_2O_3$ 夹杂

4 结论

(1) 国内某特钢厂实际生产的轴承钢中 D 类夹杂大致可分为四种: 独立钙铝酸盐夹杂物、独立 $MgO \cdot Al_2O_3$ 夹杂物、Ca-Mg-Al-O 复合态夹杂物、外面包有硫化物的复合夹杂物; 其中独立 $MgO \cdot Al_2O_3$ 夹杂物在钢中含量最多。

(2) Al 含量对钢中夹杂物的生成有很大影响, 在 MgO 炉衬条件下, 当有足够多的 Al 时, 能够使 MgO 还原, 从而使钢中形成 $MgO \cdot Al_2O_3$, 甚至生成 MgO 。

(3) Mg 含量较高时可以抑制钙铝酸盐的生成, 同时在含钙较高时, 也能抑制 $MgO \cdot Al_2O_3$ 的生成, 在 Mg、Ca 含量都低的情况下, 容易生成 Al_2O_3 夹杂, 因此要控制适当的 Mg、Ca、Al 含量, 使轴承钢中 Al_2O_3 、 $MgO \cdot Al_2O_3$ 、 $xCaO \cdot yAl_2O_3$ 夹杂总量较少细小而分散,

有关其形成和控制机理需要进一步深入研究。

参考文献

- 杨念祖, 朱良. 轴承钢钙处理时点状夹杂物生成及转变的热力学分析. 钢铁, 1988, 2(3): 41-46
- 张鉴, 成国光, 王力军, 朱荣. 冶金熔体的计算热力学. 北京: 冶金工业出版社, 1998: 9, 360
- Lauri Holappa. Inclusion control for castability of resulfurized steels. In: Steelmaking Conference Proceedings, 2001: 765-777
- 王博, 姜周华, 黄伟, 战东平, 李大亮. GCr15 轴承钢夹杂物及全氧含量控制工艺分析. 材料与冶金学报, 2004, 3(2)
- 邹恒宜, 刘道第, 王国强. GCr15 钢点状夹杂成因的探讨. 钢铁, 1981, 16(11)
- 于平, 陈伟庆, 冯军, 邵昕. 高碳度流精炼的轴承钢中夹杂物研究. 钢铁, 2004, (7): 20-23
- 于春梅, 廖新德, 石超民, 杜建峰, 朱惠刚, 成国光. 轴承钢中镁铝尖晶石夹杂物行为研究. 北京科技大学学报, 已接收

国内外弹簧钢洁净度研究

李 奇 许中波 王海涛

(北京科技大学)

摘 要:通过首钢的弹簧钢与国外优质弹簧钢在纯净度和化学成分方面对比,找出在夹杂物数量、大小、种类之间的差距,并在此基础上进行优化,以提高产品的质量,使首钢的弹簧钢产品在纯净度方面达到世界先进水平。

关键词:弹簧钢 非金属夹杂物 成分分析 纯净度

The Analysis about the Cleanliness of Spring Steel from Domestic and International

Li Qi Xu Zhongbo Wang Haitao

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: The aim of this paper is to compare Shougang's spring steel with foreign prime spring steel on cleanliness and composition analysis. The results find out the difference on inclusions' quantity, size and species characteristic. And experiment optimize them to improve the products' quality in order to catch up the advanced world level on cleanliness.

Keywords: spring steel the non-metallic inclusion composition analysis cleanliness

1 引言

改革开放以来,中国汽车工业得到了迅速发展,到2000年全国汽车产量达250万辆,其中轿车120万辆;到2010年,汽车工业将成为我国国民经济的支柱产业,全国汽车产量将达到600万辆,其中轿车400万辆,占66%。汽车工业的发展对优质特殊钢的需求不断增长。预计2010年,汽车用弹簧钢产量达到105万t。为减轻汽车自重、降低能耗和提高汽车的安全性,汽车必须使用高强度、高品质的钢材。首钢生产的弹簧钢在纯净度方面,夹杂物数量和种类较多,与国际先进水平有较大的差距,提高钢中夹杂物纯净度水平势在必行。

2 取样研究方法

2.1 取样方法

所取首钢60Si₂Mn试样精炼阶段所用工艺为,精炼时间20 min,炉渣碱度为2~3,吹Ar搅拌流量的比搅拌功率是80 W/t,在最终轧制成薄板时取样。

2.2 成分分析方法

对所取试样钻取2 g粉末进行化学成分分析。钢样的C、Si、Mn、P和S等元素用常规化学分析方法分

析,TiO和[N]含量用远红外脉冲分析法测定,[Ca]含量的分析采用等离子发射光谱方法。由于实验弹簧钢中部分不用铝进行脱氧,因而钢中溶解铝的含量大多在百万分之一数量级范围内,常规的化学分析方法的分析精度在0.0050%或0.0100%以上,已经不能满足本实验的要求。钢中的溶解铝同样是在国家钢铁研究总院钢铁材料测试中心分析,所用的方法是等离子质谱(ICP-MS)分析方法,此方法能够满足钢中溶解铝低于0.0010%的要求。

2.3 夹杂物分析方法

钢水试样用线切割成20 mm×20 mm×20 mm的金相试样,然后经过、细磨和抛光三道工序制成能在电子显微镜下观察的金相试样。

夹杂物的形貌、尺寸以及化学组成使用金相鉴定^[1,2],实验仪器为英国剑桥Cambridge-250MK3型扫描电镜(SEM),首先用扫描电镜对夹杂物的形貌进行观察并拍照(分辨率:6 nm,放大倍数:×20~×300000),然后用电子探针(EDAX)对夹杂物成分进行定量分析。

3 试样分析

购买德国奔驰汽车和日本本田汽车的原装进口减震弹簧,将样品按照实验方法进行取样,并将样品在钢铁研究总院化学分析。

3.1 试样夹杂物形貌分析

3.1.1 首钢试样典型夹杂物形貌及能谱(图1~图3)

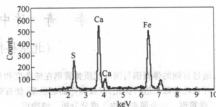
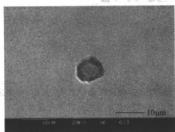


图1 典型 CaS-CaO 复合夹杂物形状及能谱图

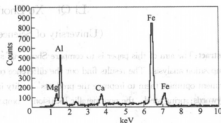
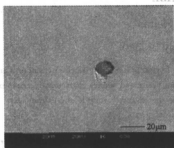


图2 典型 CaO-Al₂O₃ 复合夹杂物形状及能谱图

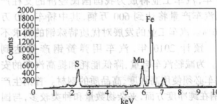
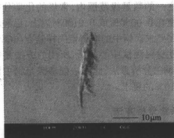


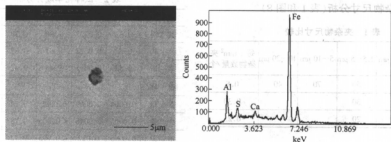
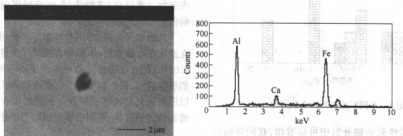
图3 典型 MnS 夹杂物形状及能谱图

利用 SEM-EDAX 对在面积为 200 mm^2 的区域内所找到的 160 个非金属夹杂物的组成进行分析, 平均每 1 mm^2 有 0.8 个夹杂物。其中, 硫化物类非金属夹杂物占 75%, 氧化物类非金属夹杂物占 25%。MnS 类夹杂物数量占 16.67%, 尺寸较大, 超过 $10 \mu\text{m}$, 甚至达到了 $20 \mu\text{m}$, 该类硫化物为轧制过程中变形良好的塑性夹杂物, 形状为长条形。CaS 系夹杂物占 58.33%, 尺寸在 $5 \mu\text{m}$ 左右, 形状为圆形或纺锤形。CaO-Al₂O₃ 复合夹杂物占 25%, 尺寸在 $10 \mu\text{m}$ 左右, 形状为圆形或纺锤形, 还含有少量的 MnS。

3.1.2 本田弹簧试样典型夹杂物形貌及能谱

(图4和图5)

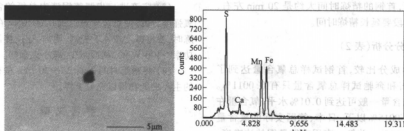
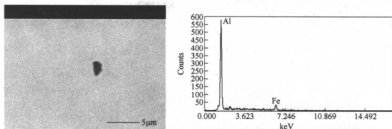
利用 SEM-EDAX 对在面积为 200 mm^2 的区域内所找到的 60 个非金属夹杂物的组成进行分析, 平均每 1 mm^2 有 0.3 个夹杂物。其中, 硫化物类非金属夹杂物占 33.33%, 全为 CaS-Al₂O₃ 复合夹杂物, 尺寸仅为 $4 \mu\text{m}$, 形状为圆形。氧化物类非金属夹杂物占 66.67%, 都为 CaO-Al₂O₃ 复合夹杂物, 尺寸在 $2 \mu\text{m}$ 左右, 形状为圆形或纺锤形。

图4 典型 $\text{CaS-Al}_2\text{O}_3$ 复合夹杂物形状及能谱图图5 典型 $\text{CaO-Al}_2\text{O}_3$ 复合夹杂物形状及能谱图

3.1.3 奔驰弹簧试样典型夹杂物形状及能谱 (图6和图7)

利用 SEM-EDAX 对在面积为 200 mm^2 的区域内所找到的 50 个非金属夹杂物的组成进行分析,平均每

1 mm^2 有 0.25 个夹杂物。其中,硫化物类非金属夹杂物占 60%, 全为 CaS-MnS 复合夹杂物,尺寸仅为 $2 \mu\text{m}$, 形状为圆形, 个别夹杂物含有少量的 Al_2O_3 。氧化物类非金属夹杂物占 40%, 为 Al_2O_3 夹杂物, 尺寸为 $2 \mu\text{m}$, 形状为椭圆形。

图6 典型 CaS-MnS 复合夹杂物形状及能谱图图7 典型 Al_2O_3 夹杂物形状及能谱图

3.2 试样夹杂物尺寸分析(表1和图8)

表1 夹杂物尺寸比较

| 试样 | 面积/ μm^2 | <2.5 μm | 2.5~5 μm | 5~10 μm | 10~20 μm | 每1 mm^2 夹杂物数量/个 |
|----|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------|---------------------|--------------------------|
| 首钢 | 20 | | 50 | 70 | 40 | 0.8 |
| 本田 | 20 | 30 | 30 | | | 0.30 |
| 奔驰 | 20 | 30 | 20 | | | 0.25 |

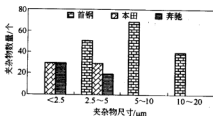


图8 不同厂家夹杂物个数对比

从以上试样夹杂物分析中可以看出,在同样的区域内,首钢的弹簧钢夹杂物无论是从数量、大小和种类上都远大于本田和奔驰的试样夹杂物。本田和奔驰试样夹杂物尺寸均在4 μm 以下,夹杂物的种类单一,数量少。氧化物夹杂物多为 Al_2O_3 或 Al_2O_3 系复合夹杂物,而且夹杂物的尺寸也很小,在3 μm 左右。硫化物夹杂物多为 CaS 系复合夹杂物,本田试样中含有 Al_2O_3 ,奔驰试样中则含有 MnS 。由于精炼时间长对夹杂物上浮有利,首钢的精炼时间大约是20 min左右,因此在精炼阶段要延长精炼时间。

3.3 化学成分分析(表2)

通过化学成分比较,首钢试样总氧含量达到了0.0022%,本田和奔驰试样总氧含量只有0.0011%。国外弹簧钢硫含量一般可达到0.01%水平,氧含量在0.0020%或0.0015%以下,日本、德国实际的氧含量甚至低于0.0010%。总氧一直用来衡量钢的洁净度,其原因是由于总氧含量和夹杂物的数量和尺寸有很大的关系。随着钢液中总氧的升高夹杂物的平均直径和

表2 试样化学成分分析(%)

| 试样 | C | TO | Si | Mn | S | Al |
|----|--------|--------|--------|------|--------|--------|
| 首钢 | 0.63 | 0.0022 | 1.80 | 0.78 | 0.009 | 0.0051 |
| 奔驰 | 0.52 | 0.0012 | 0.31 | 0.82 | 0.011 | 0.021 |
| 本田 | 0.52 | 0.0011 | 1.44 | 0.42 | 0.012 | 0.034 |
| 试样 | Ca | N | Ti | Cr | V | P |
| 首钢 | 0.0004 | 0.0069 | 0.0088 | 0.14 | <0.005 | 0.011 |
| 奔驰 | 0.0005 | 0.0048 | <0.005 | 0.78 | <0.005 | 0.012 |
| 本田 | 0.0005 | 0.012 | <0.005 | 0.72 | 0.16 | 0.0084 |

数量有增大的趋势,因此一定要减少氧含量,从而减少夹杂物。首钢在LF精炼时,炉渣碱度偏低,吹氩流量偏低。

从钙含量说明,德国和日本均未使用钙脱氧技术。在酸溶铝含量方面,本田和奔驰试样含量很高,达到了0.02%以上,说明德国和日本在生产弹簧钢时使用了铝脱氧技术,铝在钢中大多以酸溶铝形式存在,少量的以铝酸钙夹杂物形式存在。在控制氧含量的前提下,增加酸溶铝含量,有利于提高钢的力学性能。

4 结论及建议

(1) 通过国外弹簧钢生产厂家试样的对比,发现首钢弹簧钢洁净度较差,大约为0.8个/ mm^2 ,而其他生产成熟的厂家的洁净度在0.25~0.3个/ mm^2 左右;

(2) 首钢盘条中酸溶铝含量为0.0051%,而国外厂家的酸溶铝含量在0.02%以上,建议使用铝脱氧技术,LF精炼开始后根据[Al]含量分析结果喂入铝线;

(3) 应该进一步调整钢液中总氧的含量,提高脱氧强度,最终使总氧含量达到0.0010%;在使用LF精炼时,要将碱度按4.5控制,增加Ar搅拌流量(比搅拌功率>100 W/t),从而减少、减小夹杂物。

(4) 将精炼时间提高25~30 min左右,使得钢中的主要夹杂物得以充分上浮。

参考文献

- Kiesling R, Lange N. Non-metals Inclusions in Steel, Part III. The Iron and Steel Inst., 1968: 52
- Allmand T R. Microscopic Identification of Inclusions in Steel. BIS-RA, 1962

CaO-MnO-SiO₂-Al₂O₃ 四元系夹杂物 熔化性温度的计算

金利玲 王海涛 许中波 王福明

(北京科技大学)

摘 要:首次通过热力学计算软件 FactSage 计算分析了 CaO-SiO₂-Al₂O₃-MnO 四元系夹杂物熔化性温度,并与实验数据对比,得出数据误差在 3% 以内,从而验证了 FactSage 热力学计算软件是一个方便快速的计算熔化性温度的可靠方法,为研究如何控制夹杂物在低熔点区域提供一个新方法。并且得出 MnO 的加入对 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系夹杂物有降低熔点,扩大低熔点区和塑性区的作用。夹杂物中 Al₂O₃ 含量为 10%,MnO 含量为 10% 时,此四元系夹杂物的熔点在 CaO/SiO₂ 比为 0.8 时有最小值。

关键词: CaO-SiO₂-Al₂O₃-MnO 系 热力学计算 夹杂物 熔点

Computation on the Melting Point of CaO-MnO-SiO₂-Al₂O₃ Quaternary Inclusions

Jin Liling Wang Haitao Xu Zhongbo Wang Fuming

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: The melting point of CaO-MnO-SiO₂-Al₂O₃ inclusion was studied by thermodynamic software, FactSage, for the first time in China. Compared to the experimental data, the calculated results is reasonable and the error is less than 3 percent. So the method is verified to be new and reliable to calculate the melting point of inclusions. It provides a new way to study how to control inclusions in the low-melting point area. The results show MnO added to CaO-SiO₂-Al₂O₃ system decreases the melting point of inclusions, and expands the low-melting point area. The lowest melting point of inclusions can be achieved when Al₂O₃ content is 10%, MnO content is 10%, and CaO/SiO₂ equals to 0.8.

Keywords: CaO-SiO₂-Al₂O₃-MnO thermodynamic calculation inclusion melting point

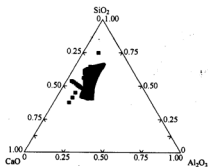
1 引言

硅锰合金脱氧钢在实际生产过程中,钢中的夹杂物往往并不是简单的 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 或 MnO-SiO₂-Al₂O₃ 三元系夹杂物,大部分夹杂物的组分是四元或四元以上^[1],如 CaO-SiO₂-Al₂O₃-MnO 四元系。四元以上夹杂物体系变形能力的测试非常重要,也比较接近实际。然而在前人的研究中很少有四元以上夹杂物体系变形能力的测试,原因是研究四元或四元以上夹杂物的熔点及其影响因素,实验工作特别繁琐,工作量也相当大,是一个庞大的工程。但是,对于帘线钢的生产,钢中存在硬而不变形的脆性夹杂物^[2],像 Al₂O₃ 这种既硬又不变形的夹杂物是导致拉拔和合股断裂,缩短帘线钢疲劳寿命和降低疲劳强度的主要原因。有关资料表明^[3],夹杂物的熔点和其变形能力有很大的关系,在轧制温度下随着夹杂物熔点的降低,其变形性能越来越好。因此,很有必要研究四元或四元以上夹杂物

的熔点及其影响因素。本文首次通过 FactSage 热力学软件^[4]计算 CaO-SiO₂-Al₂O₃-MnO 四元系熔化性温度,并与文献^[5]实验数据进行对比,来验证 FactSage 热力学软件计算的可靠性,以期找到一个方便快速的计算熔化性温度的可靠方法,为控制夹杂物在低熔点区域提供理论基础。

2 计算分析方法

FactSage 软件计算的试验方案,首先是在 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系塑性区的基础上将夹杂物的成分点向塑性区外延伸(见图 1),部分夹杂物的成分点已经偏离塑性区,同时在此成分基础上引入第四个组元 MnO,来研究 MnO 含量对四元 CaO-Al₂O₃-SiO₂-MnO 系夹杂物的变形能力的影响以及研究 MnO 含量是否有扩大 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系夹杂物塑性区的作用。在设计试验方案时,在 CaO-Al₂O₃-SiO₂ 系夹杂物中,令 CaO/SiO₂ 比为 0.5,Al₂O₃ 含量为 10%,分别加入 2.5%、5%、

图1 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系夹杂物的成分点

7.5%、10%和12.5%、15%、16.5%、18%的 MnO ，考查 MnO 含量对夹杂物熔化性温度的影响；然后保持 MnO 含量为 10%，分别变化夹杂物中 Al_2O_3 含量和 CaO/SiO_2 比值考查二者对夹杂物熔化温度的影响。并与文献^[1]结果进行比较。

3 结果分析及讨论

表2中给出通过 FactSage 计算得出的熔点数据，以及与实验数据比较得出的误差值。

通过表2对比发现，计算出来的值与实验值相比较小，除个别点之外，误差都小于3%。说明用热力学软件 FactSage 计算出来的数据比较可靠。

表1 $\text{CaO}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2$ 系夹杂物成分配比(%)

| 编号 | Al_2O_3 | CaO/SiO_2 | MnO | 编号 | Al_2O_3 | CaO/SiO_2 | MnO |
|----|-------------------------|---------------------------|--------------|----|-------------------------|---------------------------|--------------|
| 1A | 10 | 0.5 | 2.5 | 1B | 10 | 0.2 | 10 |
| 2A | 10 | 0.5 | 5 | 2B | 10 | 0.4 | 10 |
| 3A | 10 | 0.5 | 7.5 | 3B | 10 | 0.6 | 10 |
| 4A | 10 | 0.5 | 10 | 4B | 10 | 0.8 | 10 |
| 5A | 10 | 0.5 | 12.5 | 5B | 10 | 1.0 | 10 |
| 6A | 10 | 0.5 | 15 | 6B | 10 | 1.2 | 10 |
| 7A | 10 | 0.5 | 16.5 | 7B | 10 | 1.4 | 10 |
| 1C | 2.5 | 0.5 | 10 | 4C | 10 | 0.5 | 10 |
| 2C | 5 | 0.5 | 10 | 5C | 12.5 | 0.5 | 10 |
| 3C | 7.5 | 0.5 | 10 | 6C | 15 | 0.5 | 10 |

表2 $\text{CaO}-\text{SiO}_2-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{MnO}$ 系夹杂物不同成分(%)时计算得出的熔点数据

| 编号 | Al_2O_3 | CaO/SiO_2 | MnO | 熔化温度 K (计算值)/K | 误差(与实验值 ^[5] 比较)/% |
|----|-------------------------|---------------------------|--------------|----------------|------------------------------|
| 1A | 10 | 0.5 | 2.5 | 1600.24 | 0.08 |
| 2A | 10 | 0.5 | 5 | 1589.22 | 0.87 |
| 3A | 10 | 0.5 | 7.5 | 1576.69 | 0.55 |
| 4A | 10 | 0.5 | 10 | 1562.73 | 2.16 |
| 5A | 10 | 0.5 | 12.5 | 1547.49 | 2.87 |
| 6A | 10 | 0.5 | 15 | 1530.96 | 3.33 |
| 7A | 10 | 0.5 | 16.5 | 1520.44 | |
| 1B | 10 | 0.2 | 10 | 1772.86 | 3.83 |
| 2B | 10 | 0.4 | 10 | 1492.16 | 3.74 |
| 3B | 10 | 0.6 | 10 | 1607.03 | 3.67 |
| 4B | 10 | 0.8 | 10 | 1629 | 6.5 |
| 5B | 10 | 1.0 | 10 | 1578.81 | 3.47 |
| 6B | 10 | 1.2 | 10 | 1611.41 | 1.58 |
| 7B | 10 | 1.4 | 10 | 1782.27 | |
| 1C | 2.5 | 0.5 | 10 | 1647.54 | |
| 2C | 5 | 0.5 | 10 | 1641.91 | 3.28 |
| 3C | 7.5 | 0.5 | 10 | 1610.85 | |
| 4C | 10 | 0.5 | 10 | 1562.73 | 2.16 |
| 5C | 12.5 | 0.5 | 10 | 1504.16 | |
| 6C | 15 | 0.5 | 10 | 1498.34 | 0.912 |
| 7C | 20 | 0.5 | 10 | 1630.29 | 5.47 |
| 8C | 25 | 0.5 | 10 | 1698.60 | 5.09 |

图2中数据是用 FactSage 计算得出的。图2表明,对于 MnO-CaO-SiO₂-Al₂O₃ 四元夹杂物来说,在给定条件 Al₂O₃ = 10%, CaO/SiO₂ = 0.5 时,熔化温度有这样的变化规律:随着 MnO 的含量增加而减少。当 MnO 的含量为 3% 时,对应的熔化温度为 1598.17K;当 MnO 的含量为 18% 时,对应的熔化温度为 1509.44K。可见 MnO 的加入对 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系夹杂物有降低熔点,扩大低熔点区和塑性区的作用。MnO 从 0 变化到 18% 的过程中,曲线的斜率逐渐增大,说明随着 MnO 含量的增加,原始夹杂物熔点 (Al₂O₃ 含量为 10%, CaO/SiO₂ = 0.5, MnO 含量为 0) 降低的幅度逐渐增大。此结果与实验数据一致。

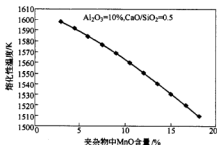


图2 夹杂物中 MnO 含量变化与熔化性温度的关系

从图3可以看出,当夹杂物中 Al₂O₃ 含量小于 15% 时,夹杂物的熔化性温度随着夹杂物中 Al₂O₃ 含量的增加而减少,且随着 Al₂O₃ 含量的增加,原始夹杂

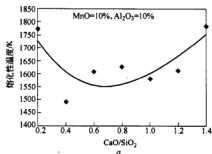


图4 碱度与熔化性温度的关系

a—计算值;b—实验值^[5]

4 结论

(1) 本文首次通过 FactSage 热力学软件计算 CaO-SiO₂-Al₂O₃-MnO 四元系熔化性温度,并与文献实验数据进行对比发现,考虑到实验误差,仪器设备等因素的影响,通过 FactSage 热力学软件计算是可靠可行的。因此,FactSage 热力学软件计算是一个方便快捷的计

算熔点降低的幅度逐渐增大。当夹杂物中 Al₂O₃ 含量大于 15% 时,夹杂物的熔化性温度随着夹杂物中 Al₂O₃ 含量的增加而增加。当夹杂物中 Al₂O₃ 含量为 15% 时,夹杂物的熔点为最小值 1498.34 K。夹杂物中 Al₂O₃ 含量为 25% 时,夹杂物的熔点为最大值 1698.6K。此结果与实验数据非常吻合。

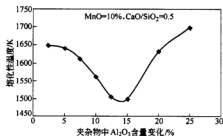
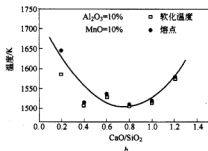


图3 夹杂物中 Al₂O₃ 含量变化与熔化性温度的关系

图4为夹杂物中 Al₂O₃ 含量为 10%, MnO 含量为 10% 时,夹杂物中 CaO/SiO₂ 比与夹杂物的熔化性温度关系图。从图中可以看出,当夹杂物中 CaO/SiO₂ = 0.4 时夹杂物的熔点最小为 1492.16 K;熔化性温度受 CaO/SiO₂ 的影响很大,波动比较大,从整体上看 CaO/SiO₂ < 0.8 时,熔化性温度随 CaO/SiO₂ 比的增大而减少。CaO/SiO₂ > 0.8 时,熔化性温度随 CaO/SiO₂ 比的增大而增大。这与文献中的试验数据完全一致。而且,当 CaO/SiO₂ = 0.4~1.2 之间时,熔化性温度都低于 1650 K,仍在塑性区。



算熔化性温度的可靠方法。通过它研究四元或四元以上夹杂物的熔点及其影响因素,大量节约劳动成本,减少工作量,提高效率,为更好的研究夹杂物的熔点,控制夹杂物在塑性区及其影响因素提供理论基础。

(2) MnO 的加入对 CaO-SiO₂-Al₂O₃ 系夹杂物有降低熔点,扩大低熔点区和塑性区的作用。

(3) 夹杂物中 Al₂O₃ 含量为 10%, MnO 含量为

10%时,夹杂物中 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 = 0.8$ 时,夹杂物熔化性温度为最低值。当 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 < 0.8$ 时,熔化性温度随 CaO/SiO_2 比的增大而减少。 $\text{CaO}/\text{SiO}_2 > 0.8$ 时,熔化性温度随 CaO/SiO_2 比的增大而增大。

参考文献

- 1 顾克升,魏军,慕开科,等. 72A 钢非金属夹杂物行为. 北京科技大学学报, 2003, 25(1)
- 2 邢献强,李居强. 钢帘线用超高强度钢丝的研究进展. 金属制品, 1999, 25(6)
- 3 Bale C W, Chartrand P, Dagherov S A, Eriksson G, Hack K, Ben-Mahfoud R, Melancon J, Pelton A D, Petersen S. FactSage thermochemical software and databases. Calphad, 2002, 26(2): 189~228
- 4 Malm S. On the precipitation of slag Inclusions during solidification of high-carbon steel deoxidized with aluminium and mish metal. Scand. J. of Metal., 1976, 15: 248~257
- 5 王立峰. Si-Mn 合金脱氧高碳钢中非金属型夹杂物的研究:[博士学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2004: 21~25

螺纹钢控冷轧制的组织结构与性能研究

姜丰达^{1,2} 苍大强¹ 宗燕兵¹

(1 北京科技大学 2 山东莱钢集团)

摘要:通过试验和分析,掌握了螺纹钢控冷轧制的组织结构与性能的变化规律,并对大截面螺纹钢冷弯后产生裂纹的原因进行了分析,找到了克服冷弯裂纹的方法。

关键词:螺纹钢 控制冷却 组织结构 冷弯裂纹

Crystal Structure and Its Properties of Cooling-control of Ribbed Bar Rolling

Jiang Fengda^{1,2} Cang Daqiang¹ Zong Yanbing¹

(1 University of Science and Technology Beijing 2 Shandong Laiwu Steel Group, Ltd.)

Abstract: The relationship between the crystal structure and its properties of cooling-control ribbed bar were tested and analyzed, the fracture reasons by cold-bending for large section ribbed bar were analyzed and the measures to prevent fracture were put forward.

Keywords: ribbed bar rolling cooling-control crystal structure cold-bending fracture

1 引言

近二十年来,控轧和控冷技术加上余热处理等手段,已在国内外轧钢生产中得到了广泛的研究和应用。采用此种工艺,投资少,见效快,缩短热轧钢材的冷却时间,提高轧机的生产能力。

本文主要针对 20MnSi、20MnSiV 的轧后余热处理,对其组织结构与性能进行了分析,并对试产中钢材性能检验出现的问题做了分析,并提出解决方法。

2 螺纹钢穿水余热处理过程中的组织相变

螺纹钢作为建筑用钢,其屈服强度、冷弯性能、正弯性能、焊接性能、疲劳性能等要求较高,这些性能主要决定于钢材的组织结构。组织结构受材料的化学成分、变形条件、终轧温度、钢筋直径、冷却条件、冷却速度和自回火温度变化等因素的影响,而这些因素是由控制冷却工艺参数所决定的。

穿水余热处理螺纹钢采用一段式连续冷却,其工艺过程包括 3 个热处理阶段:

第一阶段:表面淬火阶段。螺纹钢中轧温度一般 950~1000℃,处于高温奥氏体状态,轧后很快进入水冷装置。

第二阶段:自回火阶段。钢筋出水冷装置进冷床空冷,由于水冷表层与芯部形成很大的温度梯度,芯部热量向表面层扩散传导。自回火温度所决定的表层组

织在很大程度上也就决定了钢筋的性能。过渡层在回火过程中也发生了相应的组织转变。

第三阶段:芯部组织转变阶段。由于螺纹钢规格较大,穿水冷却时间短,芯部始终处于相应高的温度,在降温的过程中发生奥氏体向铁素体和珠光体的转变。

3 螺纹钢组织结构与性能

3.1 20MnSi、20 MnSiV 钢的化学成分(见表 1)

表 1 20MnSi、20 MnSiV 钢的化学成分(质量分数/%)

| 牌 号 | C | Mn | Si | S | P | V |
|---------|---------------|-------------|-------------|--------|--------|---------------|
| 20MnSi | 0.17~ 0.25 | 1.2~ 1.6 | 0.4~ 0.8 | ≤0.045 | ≤0.045 | |
| 20MnSiV | 0.17~ 0.25 | 1.2~ 1.6 | 0.2~ 0.8 | ≤0.045 | ≤0.045 | 0.04~ 0.12 |

3.2 英标 BS 4449—1988 混凝土用碳素钢筋 BS460 级性能要求(表 2)

表 2 英标 BS 4449—1988 混凝土用碳素钢筋 BS460 级性能要求

| σ_s /MPa | σ_b /MPa | δ_5 /% (正弯 45°反弯 23°) | 冷 弯 | 正反弯 |
|-----------------|------------------|---------------------------------|-------------|--------|
| ≥460 | ≥1.10 σ_s | ≥12 | 180° $d=3a$ | $d=5a$ |

注:1. d : 弯心直径; 2. a : 钢筋公称直径。

σ_s 即 BS460 级规定的总应变为 0.43% 的特性强度。国标 GB 228《金属材料拉伸试验方法》的指针法测定的下屈服点 σ_s 表示屈服强度, 可以代替 BS 4449—1988 标准要求的 $\sigma_{0.43}$, 这已为有关资料所证实。

3.3 穿水螺纹钢金相组织结构

由于钢筋表面回火温度 520~650℃, 20MnSi 余热处理后得到回火索氏体; 20MnSiV 余热处理后表层回火温度稍低, 得到了少量回火屈氏体组织, 该回火屈氏体仍保留着部分马氏体位向。

钢筋自回火表面温度回升可达 520~650℃, 并且回火升温速度快, 可见钢筋内外温度梯度大, 钢筋内部始终处于相对较高的温度, 因此在一阶段连续冷却过程中钢筋经历贝氏体形成温度区间 (B_s 点 350~550℃) 的时间相当短。20MnSi、20MnSiV 的碳含量很低, 在淬火过程中几乎不存在残余奥氏体, 这样在马氏体回火过程中也就不可能出现残余奥氏体在 400~550℃ 向贝氏体的转变。因此, 余热处理螺纹钢在现有冷却工艺条件下不可能出现贝氏体组织。

3.4 钢筋的性能

钢筋的性能组要是指抗拉、冷弯、正反转性能及硬度分布, 此外就 V 的加入对 20MnSi 性能的影响做一简要讨论。

3.4.1 钢筋的抗拉性能

余热处理钢筋的抗拉性能主要由 3 个因素决定: 表层及过渡层组织所占环形面积的比例、回火组织的抗拉性能和芯部组织的抗拉性能。从检验情况看, 当 20MnSiV 外层回火组织厚度为 2.0~3.0 mm, 过渡层为 2.5~4.0 mm 时, 相应的 $\sigma_s > 560$ MPa, $\sigma_b > 660$ MPa; 当 20MnSi 外层厚度为 2.0~2.5 mm, 过渡层为 1.5~3.0 mm 时, $\sigma_s > 470$ MPa, $\sigma_b > 600$ MPa。抽检中出现的同一炉号强度相差太大的现象相当部分与外层组织太薄、不均有关。回火组织的抗拉性能与材料的化学成分、回火温度有关。成分固定, 回火温度越低, 强度指标越高, 而韧性指标下降。

3.4.2 V 对钢筋性能的影响

V 的加入可提高 20MnSi 的淬透性, 在相同的轧制冷却条件下, 且化学成分相近, 20MnSiV 的淬透性比 20MnSi 的深, 可见 V 的加入明显地提高了材料的强度, 同时 V 又有较弱的晶粒细化作用, VC 对铁素体晶界的移动有阻碍作用, V 的加入在大幅度提高强度的同时对材料的塑性只有轻微的降低。

3.4.3 冷弯、正反转性能

建筑用混凝土钢筋对弯曲性能有一定的要求, 材料的抗弯性能、塑性指标可反映出其弯曲能力的好坏。弯曲过程中试样截面上的应力分布是不均匀的,

表面应力最大, 在一定程度上弯曲检验能反映出材料的表面缺陷和皮下缺陷。20MnSi、20MnSiV 经余热处理后得到了比较理想的屈氏体、索氏体组织, 该组织具有良好的综合力学性能, 特别是良好的塑性。

3.4.4 显微硬度分布

用显微硬度计可以测量材料组织的维氏硬度, 通过维氏硬度值可以验证金相显微镜下观察到组织。硬度值与材料的化学成分、显微组织、回火温度有很大关系。

4 存在的问题及分析与讨论

20MnSiV、20MnSi 穿水余热处理螺纹钢用户检验和生产检验中存在两个重要的问题: (1) 同一炉号不同试样出现性能差别较大的现象; (2) 相当部分试样出现冷弯裂纹。

4.1 同一炉号不同试样性能差别较大的原因分析

同一炉号不同试样出现性能差别较大的原因如下

(1) 对各炉样做金相分析表明, 20MnSi 螺纹钢的外层组织均为 S, 过渡层均为 S+P+F, 芯部均为 P+F, 未发现异常组织, 说明组织不是引起钢材性能差别太大的原因。

(2) 对钢材成分的化验结果表明, 20MnSi 螺纹钢化学成分无出格现象, 且钢材成分与熔炼成分偏差较小, 说明钢材成分不是引起钢材性能差别太大的原因。

(3) σ_s 较低时对应着钢筋外层、过渡层组织不均匀、较薄, 即钢筋淬透层的环形面积太小。而外层组织均匀, 厚度大于 2 mm 的, 其 σ_s 变化很小且都大于 460 MPa。83-765 出现复验值大于初验值, 而伸长率却回升 3%; 81-697 σ_s 下降 85.65 MPa, 而伸长率却比初验值低 1.2%。可见, 强度差别大的原因不在于时效处理, 而是由于淬硬层不均、太薄所致, 这是由冷却过程控制不当引起的。抽样检验具有随机性, 所以初验时未检测到。

4.2 冷弯裂纹原因分析

穿水螺纹钢初验发生相当的部分冷弯不合格, 是钢材合格率降低的主要原因, 部分时效处理后复验合格。冷弯裂纹可能主要与两方面的原因有关: 螺纹钢表层一定深度处的第二相夹杂物, 特别是塑性夹杂物; 螺纹钢的残余应力特别是钢筋肋处形状的突然变化引起的应力集中。

4.2.1 塑性夹杂物对冷弯性能的影响

钢中的非金属夹杂物, 特别是塑性夹杂物如硫化物、硅酸盐夹杂物等, 严格降低材料的延性, 并且对横向延性的危害大于对纵向延性的危害, 拉伸伸长率 δ_5 在钢水纯净时其较高的数值能反映出材料横向和纵向

都具有良好的延性,否则仅能体现出纵向的性能,对横向性能意义不大。轧制过程中塑性物出现在局部偏析处,特别是出现在表层时,就会形成一易裂平面,对横向的延性和韧性损害极大。冷弯时钢筋下表面受到很大的拉应力,当夹杂物的变形不足以达到材料受力状态所要求的延性时,就会撕裂出现的裂纹纹源,从而诱发基体出现裂纹。长期时效处理后材料的塑性会有所提高,其变形若能弥补塑性夹杂引起的裂纹扩展,冷弯就不会出现裂纹。

4.2.2 残余应力对冷弯性能的影响

螺纹钢在穿水冷却过程中,由于钢材表面的急冷淬火产生很大的热应力,组织转变也会带来组织应力,同时组织转变的不同时性也会带来附加应力。在后期的自回火过程中这些应力逐渐减小,但仍有部分残留,经长期时效处理后残余应力会消除或变得很小,材料的塑性又有所提高。由于钢筋横肋处的突然变形会出现应力集中,受冷弯力时又加剧了该处的应力集中,这可能与横肋处出现冷弯裂纹有关,长期时效处理后这种现象可以得到改善^[3]。

5 结论

(1) 穿水余热处理大规格螺纹钢组织为:20MnSi 表层 S,过渡层 S+P+F,芯部 P+F,20MnSiV 表层 T+S,过渡层 S+P+F,芯部 P+F。

(2) 穿水余热处理大规模螺纹钢的力学性能决定于钢筋的化学成分、自回火温度、表层的组织类型、环形成面积及厚度的均匀性。

(3) 性能不合主要与钢筋表层的皮下塑性夹杂、残余应力有关。

(4) 合金元素 V 可显著提高 20MnSi 的强度。

参考文献

- 1 Koczurkiewicz B, Dyja H, Mrocz S. 冷却条件对钢筋性能的影响. 见:中国金属学会编. 2001 中国钢铁年会论文集, 北京:冶金工业出版社, 2001: 213~215
- 2 杨才福, 张永权, 柳书平. 钒、氮微合金化钢筋的强化机制. 2001, (5): 55~57
- 3 张越峰, 刘永泰, 王金柱, 关丛英, 吴道, 陶雪, 孙岭. 余热处理钢筋冷反弯裂纹及消除措施的研究. 钢铁, 2001, (7): 46~49

Cr12 型模具钢氧化法冶炼新工艺

陈三芽¹ 朱 荣² 梁立群²

(1 新余钢铁有限责任公司 2 北京科技大学)

摘 要:介绍了利用 EBT 电炉和 LF 精炼炉采用氧化法冶炼新工艺取代传统电炉的返回吹氧法冶炼工艺生产 Cr12 型高合金模具钢。该工艺不仅降低了该钢种生产成本,而且提高了产品质量,实现了经济效益和社会效益的同步发展。

关键词: 模具钢 氧化法 可行性 冶炼工艺 质量检测

A New Smelting Process of Oxidation Technique on Cr12 Mould Steel

Chen Sanya¹ Zhu Rong² Liang Liquan²

(1 Xinyu Iron and Steel Co., Ltd. 2 University of Science and Technology Beijing)

Abstract: This text introduces a new smelting process of oxidation techniques by EBT EAF and LF finery, which replaced the conventional smelting process of return blowing oxygen technique by EAF to produce Cr12 high alloy mould steel. By adopting this process, the producing costs have been played down, and the product quality has been improved. Consequently, the economic benefit and social benefit have been increased synchronously.

Keywords: mould steel oxidation techniques feasibility smelting process quality detect

1 工艺开发背景

Cr12 型高合金模具钢属于莱氏体高合金冷作模具钢,碳与合金含量较高,塑性较差,具有较好的淬透性和良好的耐磨性,多用于制造受冲击负荷小的要求高耐磨的冷作工模具,例如用于制作冷冲模、拉拔模、剪断模等^[1,2]。由于该类型钢种为高碳、高铬钢,成分特殊,冶炼困难,长期以来,只在小电炉(出钢量 20 t 以下)上采用返回吹氧法冶炼。1992 年,由于新钢 5 t 小电炉拆除,冶炼 Cr12 型模具钢的任务转移到 40 t 电炉上进行。继续采用传统的返回法冶炼,虽然成分均匀、质量稳定,但生产成本高。1997 年,将 40 t 电炉改造为偏心炉底出钢电炉,取消传统电炉“三阶段式”(熔化、氧化、还原)冶炼工艺,改为熔氧结合和钢包合金化的二步法电炉炼钢新工艺。对一般的合金钢而言,采用二步法新工艺冶炼是成功的,明显地缩短了电炉冶炼时间,提高了产量,降低了冶炼电耗,成本明显下降,全部钢水经过钢包精炼,成分、温度控制准确,夹杂物上浮充分,保证了产品质量。但对于 Cr12 型高碳高铬钢来说,采用二步法(电炉氧化法)冶炼能否可行,是本课题的研究内容。

2 返回吹氧法冶炼工艺

Cr12 型模具钢传统冶炼方法是电炉返回吹氧法,其工艺流程如下:

废钢装炉→电炉冶炼→出钢→浇铸原料钢→原料钢加返料加铁合金装炉→电炉冶炼→出钢→红送、退火→冷精整→钢锭入库

冶炼设备参数为:40 t EBT 电炉,变压器功率 12500 kV·A;40 t LF 精炼炉,变压器功率 6000 kV·A;钢包最大容量 48 t,钢包中心底吹 Ar。

采用返回吹氧法冶炼需要电炉冶炼两次才能得到一炉成品钢锭。第一次为冶炼原料钢,要求原料钢成分为高碳低磷,以便于第二次冶炼时配料。冶炼原料钢的主要目的是为了克服返回吹氧法无法脱磷的缺点,而在先期降低组成成品钢的主要原料(废钢)中的磷含量。同时为提高第二次冶炼时的配碳准确性,将原料中的碳含量调整到较高水平;第二次为冶炼成品钢,按成品钢成分要求将原料钢、本钢种返回料和铁合金一起装炉,电炉通电熔化,全熔后达到一定程度时吹氧,脱碳保格,去气去夹杂,最后还原出钢。

3 Cr12 型模具钢氧化法冶炼的可行性分析

“EAF-EBT+LF”的二步法冶炼工艺的特点是将

EBT 电炉的熔化过程与 LF 炉的还原过程分开在不同的容器中完成,功能专一、优势明显。但对于冶炼 Cr12 型模具钢而言,难点在于大量的合金和本钢种返回料如何加入。EBT 电炉只能作为一个熔化废钢和完成氧化、去 P、去气、去夹杂任务的容器,如果在电炉中加入铁合金或本钢种返回料,必然引起大量合金元素被氧化,造成去 P 困难,无法得到合格的成品钢;如果将铁合金和本钢种返回料加入钢包中,则造成钢水温度大幅降低,可能造成钢包底吹 Ar 失败而无法精炼,也无法获得合格的钢锭。然而进一步分析电炉冶炼特点可知,通过电炉可以获得高碳低磷高温的粗钢液(相当于原料钢)。如果将铁合金和返回料分批地加入钢包中,并通过 LF 精炼炉的加热工位,不断对钢液加热升温,使固态原料逐渐熔化,形成“升温—熔化—再升温—再熔化”的冶炼过程,最终可获得成分、温度均匀,气体夹杂物含量低的合格钢水,经浇注成锭后可以

获得合格的成品钢。

4 Cr12 型模具钢氧化法冶炼工艺实践

电炉氧化法冶炼 Cr12 型模具钢试验在 40t EBT 电炉上进行,2005 年 3 月共冶炼 3 炉 Cr12 模具钢进行试验,并获得成功。

主要原材料要求:采用普通废钢、生铁作炉料,铁合金和返回料要求成分稳定、块度均匀、干燥无油污,还原用电石和 Fe-Si 粉要求保持干燥。

冶炼效果对比见表 1。从表 1 可以分析得出,氧化法冶炼工艺的最大优点在于缩短了电炉冶炼时间和电耗,其次是提高了合金回收率。另外,在消化本钢种返回料方面,也有较大的灵活性,可保证本炉次钢锭在锻造生产时产生的切头、切尾等返回料全部在下一炉冶炼时消化,进一步节约合金用量。

表 1 Cr12 钢不同冶炼工艺效果对比

| 冶炼工艺 | 炉号 | 高 熔 用 量 | | 返回料用量 | | 合格钢锭量 | 电炉每炉冶炼时间/min | 精炼每炉时间/min | 冶炼电耗/kW·h |
|-------|---------|---------|-----------------------|-------|-----------------------|--------|------------------|------------|-------------------|
| | | 总量/t | 单耗/kg·t ⁻¹ | 总量/t | 单耗/kg·t ⁻¹ | | | | |
| 返回吹氧法 | 6 炉平均 | 8.90 | 200.1 | 8 | 179.8 | 44.488 | 425 ^① | 0 | 1129 ^② |
| 氧化法 | D05-328 | 7.45 | 170 | 4 | 91.3 | 43.824 | 132 | 143 | 628 ^③ |
| | D05-547 | 7.4 | 171.4 | 5.3 | 122.8 | 43.16 | 141 | 132 | 608 ^③ |
| | D05-770 | 7.15 | 163.2 | 9.68 | 220.9 | 43.824 | 126 | 121 | 642 ^③ |
| | 平均 | 7.33 | 169.2 | 6.32 | 145 | 43.6 | 133 | 132 | 626 ^③ |
| 比 较 | | -1.57 | -30.9 | -1.68 | -34.8 | -0.888 | -292 | +132 | -503 |

① 包括冶炼原料钢的冶炼时间;② 包括冶炼原料钢的电耗;③ 包括电炉、精炼炉的冶炼电耗。

5 产品质量检测

化学成分检测:检测采用氧化工艺生产的 3 炉 Cr12 钢的化学成分,所得数据见表 2。表 2 说明,按该工艺生产 Cr12 钢,化学成分稳定,命中率高,有利于保持产品质量的稳定性。

表 2 氧化法生产的 Cr12 钢的化学成分(%)

| 炉号 | C | Mn | S | P | Si | Cr | Ni | Cu |
|---------|------|------|-------|-------|------|-------|------|------|
| D05-328 | 2.09 | 0.13 | 0.009 | 0.023 | 0.23 | 12.72 | 0.06 | 0.07 |
| D05-547 | 2.10 | 0.16 | 0.003 | 0.020 | 0.28 | 12.80 | 0.08 | 0.07 |
| D05-770 | 2.17 | 0.13 | 0.001 | 0.015 | 0.21 | 12.28 | 0.09 | 0.09 |

低倍检测:经检测,3 炉采用试验工艺生产的 Cr12 钢的一般疏松、中心疏松和偏析情况,分别不大于 1.0 级、0.5 级、0.5 级,完全符合产品质量标准要求。

硬度检测:对锻造后的成品钢材进行硬度检测,3 炉采用试验工艺生产的 Cr12 钢的硬度值见表 3。

表 3 氧化法生产的 Cr12 钢材的硬度值

| 炉号 | 硬度值(HB) | 硬度值(HRC) |
|---------|---------|----------|
| D05-328 | 229 | 62~65 |
| D05-547 | 223 | 61~64 |
| D05-770 | 235 | 62~66 |

6 经济效益分析

采用氧化法冶炼 Cr12 型模具钢较之返回吹氧法有明显的经济效益,从表 1 的数据可以计算经济效益。按内部考核价计算:电炉冶炼时间平均为 160 min,每炉钢产量 44 t,吨钢固定费用 200 元。高碳铬铁价格 5556 元/t,本钢返回料价格 1600 元/t,普通炉料价格 1000 元/t。

经济效益计算如下:

(1) 缩短电炉冶炼时间吨钢增效: $292 \div 160 \times 44 \times 200 \div 43.6 = 368$ (元/t);

(2) 降低冶炼电耗吨钢增效: $503 \times 0.45 = 226$ (元/t);

(3) 降低合金用量吨钢增效: $309/1000 \times 5556 =$

172(元/t);

(4) 降低返回料用量吨钢增效: $34.8/1000 \times (1600 - 1000) = 21$ (元/t)。

合计吨钢效益为: $368 + 226 + 172 + 21 = 787$ (元/t)

7 结论

(1) 采用“EAF-EBT + LF”二步法(电炉氧化法)生产 Cr12 型模具钢在生产工艺上是可行的,且工艺简单,操作方便。

(2) 试生产实践证明,采用氧化法冶炼工艺生产 Cr12 型模具钢与传统返回法吹氧法相比,生产成本可

降低 787 元/t,而且产品质量稳定。

(3) 采用氧化法冶炼工艺生产 Cr12 型模具钢可以灵活调整返回料用量,不会造成本钢种返回料的堆积。

(4) 本工艺可以为其他高合金钢冶炼工艺的改进提供参考。

参考文献

- 1 于建国,曹维东,高文成,于瑛. Cr12 系列模具钢的生产工艺研究. 重型机械科技, 2003, (1): 24~27
- 2 唐晓军,陈建驹. 冷作模具钢 Cr12 钢材的生产实践. 南方钢铁, 1997, (4): 21~25

超声波导入方式对金属凝固组织的影响[●]

李 杰 陈伟庆

(北京科技大学)

摘 要:简要介绍了超声及其在应用中的作用特征、基本效应。超声波处理金属熔体有两种导入方式:在金属液凝固前和凝固过程中导入超声波。超声波导入低熔点金属液时,工具头可选用耐热金属合金材料;直接导入高温钢液的工具头可考虑选用金属陶瓷材料。在金属凝固过程中超声处理细化凝固组织的机理主要是超声空化效应和震动作用使初晶破碎,增加形核质点;在金属液凝固前进行超声处理对其凝固组织影响的机理尚需进一步研究。

关键词:超声波 金属熔体 凝固组织

Effect of Ultrasonic Leading Methods on Solidification Structure of Molten Metal

Li Jie Chen Weiqing

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: The principle, characters and fundamental effects of ultrasonic are briefly introduced. There are two leading methods of ultrasonic for the treatment of molten metal, which are in the process of molten metal solidification or before solidification. The heat-resistant alloys can be used as the tool head at leading ultrasonic into low-melting point metal. The cermet material may be chosen as the tool head at leading ultrasonic into high temperature liquid steel. During the metal solidification, the ultrasonic action on solidification structure is to break up the original crystal and to increase kernel formation because of the ultrasound cavitation and shake action. The action mechanism of ultrasonic treatment before molten metal solidification still need to be more investigated.

Keywords: ultrasonic molten metal solidification structure

1 引言

铸坯等轴晶化技术近年来受到冶金工作者普遍关注,他们认为扩大等轴晶区不仅可以改善金属熔体的凝固性能,更重要的是可以改善熔体凝固组织的宏观偏析和中心疏松。而对金属熔体施加超声处理,可以使其凝固组织由粗大柱状晶变为均匀细小等轴晶,达到细化晶粒、改善金属宏观和微观偏析的效果^[1-3]。本文将介绍超声波及其在应用中的作用特征、基本效应;探讨了超声波导入方法对金属熔体凝固组织的影响,分析了不同导入方法条件下金属凝固组织细化的机理。

2 超声波及其基本作用

超声是相对于人类听觉能够感觉到的听域范围而言的,频率高于 20 kHz 的声音称为超声。超声波具有

以下 4 个基本作用^[4]:

(1) 线性的交变振动作用。超声波在媒质中传播时,使媒质粒子作交变振动,并引起媒质中的应力或声压周期性变化,从而引起一系列次级效应。

(2) 大振幅振动在媒质中传播时会形成锯齿形波面的周期性激波,在波面处造成很大的压强梯度,因而能产生局部高温高压等一系列特殊效应。

(3) 振动非线性引起相互靠近的柏努利力、由黏度的周期性变化而引起的直流平均黏滞力等,这些直流力可以说明一些定向作用、凝聚作用等力学效应。

(4) 空化作用。在声场中,液体中的气泡可能逐步生长、扩大,然后突然破灭,在这急速的气泡崩溃过程中,气泡内出现高温高压,气泡附近液体中也形成局部强烈的激波,因而可能产生如化学效应、声致发光、分散作用及乳化作用等一系列次级效应。

3 超声波的基本效应

超声波的上述4个基本作用导致了超声波的一些基本效应,这些效应在不同的场合得到了不同的具体应用。下面主要介绍4个常见的超声波的基本效应:

(1) 声空化效应。空化是液体中的一种物理现象,由于超声波的物理作用,液体中的某一区域会形成局部的暂时负压区,在另一些区域会产生局部的暂时正压区。液体分子受到周期性交变声场的作用,在声波负压区内,液体分子受到拉应力,声压值足够大时,液体被拉裂而产生空化泡或空穴;在随后来到的声波的的正压相内,这些空化泡或空穴将以极高的速度闭合或崩溃,从而在液体中产生瞬时的局部高温高压和强烈的冲击波。由于空化泡或空穴的非线性振动及它们在破灭时产生的巨大压力,伴随着这种空化现象会产生许多物理、化学效应。在超声波的空化效应中,局部的高温高压及放电等现象,可用来促进化学反应,细化液体中的悬浮物质、制造乳剂、清洗机件等。应用超声波处理液体往往与这种效应有关。

(2) 声流效应。超声波在液体中传播时产生有限振幅衰减,使液体从声源处开始形成一定的声压梯度,导致液体的流动。在声压幅超过一定值时,液体中可以产生流体的喷射现象。流体喷射由超声变幅杆端开始,并在整个液体中形成环流,这就是声流。声流是环流与紊流的结合,由于声流的环流特性,能使液体上下翻动,液体在宏观上受到一定的搅拌作用。因而声流可以明显提高液体温度场和成分的均匀性。

(3) 热效应。媒质对超声的吸收会引起温度的上升,频率愈高,这种热效应就愈显著;在不同媒质的分界面上,超声波的能量将大量的转换成热能,往往造成分界面上的局部高温。这种效应也有很广泛的应用。

(4) 机械效应。超声波能量容易集中,因而形成很大的强度,能使物质作激烈的强迫机械振动。这种效应,在超声焊接、钻孔、清洗、除尘等方面都起着主要作用。

4 超声波处理金属熔体的导入方式

超声波处理金属熔体的导入方式可以分为:(1)在金属液凝固前导入超声波,然后将超声处理后的金属液倒入模子中凝固;(2)在金属液凝固过程中导入超声波。如按照导入部位区分,可以分为:上部引入(图1a)、下部引入(图1b)、水平引入(图1c)。

超声波由下部引入和水平引入时,工具头是与铸锭模直接接触而不是与金属液接触,所以材料的选择比较容易。通过模壁导入超声波主要是利用其振动作用使金属凝固组织细化,但由于模壁对超声波传导的阻碍和对功率的吸收,需要大功率的超声才能得到改善金属凝固组织的效果。

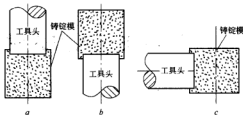


图1 超声波导入方式示意图

a—上部引入;b—下部引入;c—水平引入

利用工具头从金属液面上部直接导入超声波是最常用的方式,当超声波由上部直接引入金属熔体特别是高温金属熔体时,由于要与熔融金属液直接接触,所以要求工具头不仅要有较高的熔点、热稳定性和高温疲劳强度,而且要有良好的高温声学特征,要能实现能量的最大转换。用于低熔点金属超声波处理的工具头材料比较容易解决,例如可选用耐热金属合金材料,但是不适用于高温金属熔体的超声处理,直接导入高温钢液的工具头材料的选择和制作是一个难题,本文作者的探索实验表明金属陶瓷可以作为超声处理高温钢液用的工具头材料。

5 超声波导入方式对金属熔体凝固组织的影响

超声波的基本效应应用于金属熔体的凝固过程中,将会使熔体的凝固组织明显细化、机械性能得到提高,熔体的宏观和微观偏析得到改善。

5.1 在金属液凝固前引入超声波

胡化文等^[5,6]直接将变幅杆插入600~700℃的熔融7055铝合金熔液中进行超声处理,然后再倒入石墨模型中进行浇铸,研究超声处理对铝合金组织和性能的影响。结果表明,对7055铝合金熔体进行超声处理能细化晶粒和均匀组织,提高其抗拉强度,并能大幅度提高其塑性。这是因为超声作用产生的空化效应使晶粒细化、组织均匀。超声波的空化效应能使熔体中微小的杂质活化,杂质作为形核的基础,从而促进了形核。超声波在液体中传导时会产生周期性的应力、声压变化,在声波的液面处形成很强的压强梯度,产生局部的高温高压效应,这种效应导致瞬间的正压、负压变化,破坏了金属熔体的结构完整性,使声阻连续性降低,熔体对声能吸收的微区差异性提高,近程有序度下降,增加了结晶核心。

5.2 金属液凝固过程中引入超声波

高守雷等^[7,8]在金属液凝固过程中采用顶部引

入超声波处理锡铋包晶合金的方法,研究超声振动对合金凝固组织的影响。研究表明,经过高能超声处理的合金组织不仅消除了密度偏析,而且基体晶粒得到显著细化,成为细小均匀的等轴晶。尤其是原来呈尖锐棱角的 β 相变成小块的多面体,有的甚至接近球形。这说明在超声波作用下,锡铋包晶合金凝固组织得到了明显的改善。

当锡铋包晶合金熔体导入超声波以后,将产生声空化现象。在声空化泡形成长大过程中,其尺寸将迅速增大。空化泡的增大会从周围吸收热量,将导致空化泡表面的金属熔体的温度降低,造成局部过冷,因此在空化泡的附近形成晶核,使晶核的形核率增加,组织得到细化。在空化泡崩溃过程中,产生的强烈冲击波将会击碎初生晶体和正在长大的晶体,使之成为破碎的晶体质点,在声流的搅拌作用下,又使其弥散地分布于熔体中,相当于增加了外来核心,提高了生核率,同时抑制了晶体的成长,所以凝固后基体晶粒变成细小、均匀的等轴晶粒。另外,在声流和冲击波的宏观搅拌作用下,锡铋合金熔体的成分和温度场均匀化,这样使破碎的 β 相均匀的分布在整体熔体中,最终消除了密度偏析,改善了凝固组织。

5.3 对金属液施振直至其凝固全过程的超声处理

李英龙等人^[9]研究了从铸锭模底部全过程导入超声处理对 Al-Si 合金组织和性能的影响,采用空冷模冷却。全过程超声处理与未经超声处理的合金组织比较,共晶 Si 相显著细化,断裂并呈粒状分布,断裂处有局部熔化现象,棱角变钝。超声处理后合金的机械性能明显提高。超声处理表现为使液相的形核率提高,并有抑制初生 Si 相生长的作用。

当超声波在 Al-Si 熔体中传播时,会产生正压相和负压相,破坏熔体的结构完整性,使声阻连续性降低,熔体对声能吸收的微区差异性提高,Al-Si 合金近程有序度下降,增加结晶核心。合金凝固时,领先析出 Si 相,超声波使 Si 晶核处于振荡之中,以 Si 相为核心产生超声空化效应,空化时的微流作用加速了 Si 的熔化传质过程, Si 向液相的扩散作用加速。可见超声波

能提高 Al-Si 合金的形核率,并有抑制其生长作用,表现为结晶前对熔体超声处理使合金组织细化,强度提高。

6 结论

(1) 超声波主要有四个基本作用,这四个基本作用导致了声空化效应、声流效应、热效应和机械效应四种基本效应;超声波处理金属熔体时,起主要作用的是声空化效应和超声振动作用。

(2) 超声波导入金属熔体的方式主要有两类:一是在凝固过程中导入;二是在凝固前导入。不同的导入方式处理金属熔体时,都能使熔体的凝固组织明显细化,但是其作用的机理有所不同。

(3) 超声波工具头由金属液面上部引入是最常用的方式。在低熔点金属熔体中导入超声波的工具头可以选用耐热金属合金材料;金属陶瓷可考虑作为超声处理高温熔液用的工具头材料。

参考文献

- 李军文,姚野正. 超声波对铝合金铸锭组织的影响. 铸造技术, 2004, 25(8): 593
- Abramov O V, Milenin E N, Neymark V E. Ultrasonic Methods for Improved Manufacturing Processes. Moscow: Mashinostroenie, 1970: 349
- Abramov O V. Action of high intensity ultrasonic on solidifying metal. Ultrasonic, 1987, 25(2): 73-82
- 金长善. 超声工程. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学出版社, 1989: 3-4
- 胡化文, 陈康华, 黄兰萍, 等. 超声波熔体处理对铝合金组织和性能的影响. 特征铸造及有色合金, 2004, (4): 11-13
- 陈康华, 黄兰萍, 胡化文, 等. 熔体超声波处理对超强铝合金组织和性能的作用. 中南大学学报(自然科学版), 2005, 36(3): 354-356
- 高守雷, 戚飞鹏, 黄永勇, 等. 高能超声处理对锡铋包晶合金凝固组织的影响. 铸造, 2003, 52(1): 21-23
- 高守雷, 张家涛, 李朕升, 等. 超声场下熔体温度对 SnSb 合金凝固组织的影响. 特种铸造及有色合金, 2003, (3): 21-22
- 李英龙, 李宝绵, 刘永涛, 等. 功率超声对 Al-Si 合金组织和性能的影响. 中国有色金属学报, 1999, 9(4): 719-722

电处理对工业纯铝凝固组织的影响

崔 衡 李玲珍 宗燕兵 陈 琳 章 俊 苍大强

(北京科技大学)

摘 要:研究了730℃时施加直流电处理和电脉冲对工业纯铝凝固组织的影响。不同参数的直流电处理后,工业纯铝的宏观组织发生不同的变化。研究了三组电脉冲参数对工业纯铝凝固组织的影响。根据实验结果,分析得出在合适的处理参数下,电处理可以改善工业纯铝凝固组织。

关键词:直流电流 电脉冲 工业纯铝 凝固组织

Effects of Electric Current on the Solidified Structure of Commercially Pure Aluminium

Cui Heng Li Lingzhen Zong Yanbing Chen Lin Zhang Jun Cang Daqiang

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: Effects of Direct Current (DC) and electropulse treatment on the solidified structure of Commercially Pure Aluminium at 730℃ was studied. The macrostructure of aluminium ingot appeared different changes after acting DC with various parameters. The effects of three process parameters of electropulse treatment on the solidified structure of commercially pure aluminium were studied. According to experimental results, the solidified structure could be improved with DC or electropulse treatment acting on liquid metal under proper parameters.

Keywords: direct current electropulse commercially pure aluminium solidified structure

1 引言

在普通铸件和铸锭的凝固中人们通常希望获得细小的等轴晶组织以提高力学性能。因此对金属凝固组织的细化新技术的研究与探讨一直是金属材料研究中十分重要和热门的研究领域之一。人们现已发展了很多方法和工艺来细化金属、合金材料的凝固组织。在金属和合金的凝固过程中施加电场,可以改变其凝固组织。电场对金属凝固组织的影响的研究在国外始于20世纪60年代初^[1],之后有许多学者在不同种类的合金的凝固过程中施加电流,发现其凝固组织都有不同的变化,从已有的研究表明,电场作用对于金属和合金的凝固过程有明显的影晌,电场作用有利于改善金属或合金的组织结构,但其机理尚需进一步探索。

2 实验方法

实验所用的原料为工业纯铝(99.8%),坩埚选用10号石墨黏土坩埚,实验示意图如图1所示。实验步骤如下:(1)称取1.5 kg的工业纯铝块,将其表面进行清洁处理并预热,石墨黏土坩埚预热至暗红,铸模预热到200℃;(2)把铝块放入石墨黏土坩埚

中,在电阻炉中熔化,加热到730℃(液相线上约70℃)保温20 min;(3)将预热到200℃的石墨电极插入铝液中,依据不同参数直接在坩埚内进行直流电处理或电脉冲处理,未施加电处理也按相同条件插入电极;(4)取出坩埚,在预热后的紫铜模、钢模中进行浇铸;(5)脱模冷却后,分别将经不同参数处理的试样沿纵向切开,进行磨光处理,经混合强酸溶液浸蚀后进行宏观组织分析。

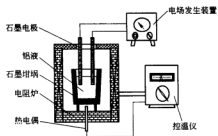


图1 实验装置示意图

3 实验结果

3.1 施加直流电对工业纯铝凝固组织的影响

相同凝固条件下,未施加电处理的工业纯铝的凝固组织如图2所示。直流电处理铝液量为1.5 kg,处理时间为60 s,电流强度分别为20.5 A、35.0 A、50.4 A,铜模浇铸铝锭的凝固组织如图3所示。



图2 未施加处理时工业纯铝凝固组织

图3a表明,当电流强度为20.5 A时,工业纯铝的

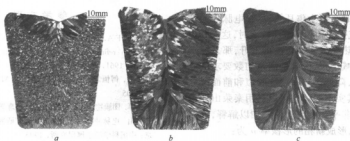


图3 施加不同参数直流电处理对工业纯铝凝固组织的影响($t=30$ s, $m=1.5$ kg)

a— $I=20.5$ A; b— $I=34.4$ A; c— $I=50.4$ A

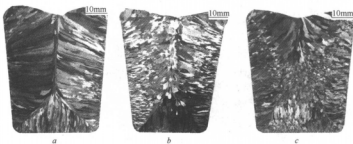


图4 施加不同参数电脉冲处理对工业纯铝凝固组织的影响

a— $I=34$ A, $t=120$ s, $f=10$ Hz; b— $I=68$ A, $t=60$ s, $f=0.5$ Hz;

c— $I=102$ A, $t=10$ s, $f=5$ Hz

凝固组织基本上为细小均匀的等轴晶组织。随着电流强度的增加,凝固组织中等轴晶组织比例减小,并且晶粒变得粗大,如图3b和图3c所示。当电流强度为50.4 A时,凝固组织接近未施加直流电处理的凝固组织。因此,在本实验的电流强度范围(20 A至50.5 A)内可以认为,电流强度存在一最佳值,电流强度为20.5 A时,形成的等轴晶组织最为细小均匀。

3.2 施加电脉冲对工业纯铝凝固组织的影响

影响电脉冲处理的实验结果的因素很多,就本实验所采用的电脉冲设备而言,主要影响因素有3个:脉冲电流强度、脉冲频率、脉冲电流施加时间。本实验研究了不同电脉冲参数对工业纯铝凝固组织的影响。试验结果发现,施加不同参数的电脉冲处理后,铸锭的凝固组织发生不同变化。选取其中3张宏观组织照片示于图4。图4b、图4c和图2相比,凝固组织明显细化,而且等轴晶区有所加大;图4a所示凝固组织柱状晶和未处理的组织有所细化,但不明显。从试验结果看,要想得到理想的凝固组织,必须选取合适的电脉冲处理参数。

4 实验结果分析

根据多年的液体金属结构的理论和实验研究已达成的一些共识^[3],在铝液中,铝原子间仍保持较强的结合能。因此,铝原子的排列在一定范围内仍具有一定的规律性,这个范围约为十几个到几百个原子组成的集团。因此,当电流通过液态铝时,在原子集团内部,加剧了自由电子与正离子间的碰撞,使得正离子的无规则振动能量增大。另外,由于液体中原子热运动的能量较大,其能量起伏也大,所有的原子集团都处于瞬息万变状态,时而长大、变小,时而产生、消失,此起彼伏,而当电流通过铝液时,这种变化变得更为强烈。在质谱分析中,满足一定幻数的原子集团的强度呈现峰值,表明这些原子集团特别稳定^[4],所以当原子集团的原子数变化到满足幻数特征时,可以更长时间的存在于液态金属中。所以当铝液中通入电流时,加剧了铝液内微观尺度上的能量不均匀,增加了形成满足一定幻数的原子集团的几率,当撤掉电场后,这些原子集团会有更长的时间稳定存在于铝液中,铝液温度稍一降低,就有可能以这些团簇为中心形核,并随温度的进一步降低继续生核和长大,而形核率的增加,使晶粒细化。

电流通过铝液时会产生焦耳热,尽管电脉冲为不连续电流,但当电流强度和频率都比较大时,这部分热不能被忽略。焦耳热导致铝液温度的上升,那么原子集团的平均尺寸会减小,从而降低满足幻数要求的原子集团出现的几率,降低形核率。这看似和前面的分析有矛盾的地方,其实不然。这可以利用秦荣山提出的电脉冲驱动下的非平衡相变理论^[5]加以解释,根据经典的热力学理论,形成新相的形核率 u 为:

$$u = u_0 \exp[-\Delta G/(kT)^{-1}]$$

式中 u_0 ——可近似地看作常数;

ΔG ——最大形核热力学势垒;

k ——玻耳兹曼常数;

T ——温度。

当铝液中有电流通入时,体系的热力学势垒和温度等因素将发生变化,从而影响相变过程的形核率。假定由于电流的作用而使形核热力学势垒改变 ΔG_e , 温度改变 ΔT_e , 此时形核率 u_e 为:

$$u_e = u_0 \exp[-(\Delta G + \Delta G_e)/(k(T + \Delta T_e))^{-1}]$$

形核率是由电流引起热力学势垒改变和温度改变共同决定的。这也就是本实验在通入不同电流强度、不同时间的电流,引起工业纯铝凝固组织变化也不同,有的凝固组织细小而均匀,有的比较粗大的原因。

5 结论

(1) 液态下施加直流电和电脉冲处理可以改善工业纯铝凝固组织。

(2) 只有在合适的电处理参数下,才能得到细小均匀的等轴晶组织。在直流电处理实验中,电流强度为 20.5 A 时,形成的等轴晶组织最为细小均匀。

参考文献

- 1 Crossley F A, Fisher R D, Metcalfe A G. Viscous shear as an agent for grain refinement in cast metal [J]. Trans. Metall. Soc., AIME, 1961, 221: 419
- 2 郭景志, 傅恒志. 合金熔体及其处理[M]. 北京: 机械工业出版社, 2005
- 3 王广厚. 团簇物理的新进展(I)[J]. 物理学进展, 1994, 14(2): 121
- 4 秦荣山. 电脉冲作用下的非平衡相变研究: [博士学位论文]. 北京: 中国科学院金属研究所, 1996

直流电场对铝合金定向凝固过程的影响

章俊 李玲珍 宗燕兵 苍大强 郭发军

(北京大学)

摘要:研究了直流电场作用下的 Al-5%Cu 合金胞晶生长及 Al-3%Mn 合金定向凝固共晶生长。实验结果表明, Al-5%Cu 合金定向凝固液相接正时,铜原子在固液界面前沿富集,胞晶宽度变小,胞晶端部光滑程度明显降低。液相接负时,固液界面溶质浓度及胞晶宽度变小,胞晶端部光滑度无明显变化。直流电作用 Al-3%Mn 合金定向凝固过程后,液相接正及液相接负均导致离异共晶现象发生。施加直流电后,固液界面处锰元素浓度无明显变化。

关键词:直流电场 铝合金 定向凝固

The Effect of Direct Current Electric Field on the Orientated Solidification Process of Al Alloys

Zhang Jun Li Lingzhen Zong Yanbing Cang Daqiang Guo Fajun

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: In this paper, the cellular growth of Al-5%Cu alloy and the eutectic growth of Al-3%Mn alloy treated by the direct currents were examined. The experimental results show that when the cathode is connected to the liquid end, the Cu atoms gather in the solid-liquid interface, the breadth of the cells is reduced, and the smoothness of the end of the cells is also worsened. When the anode is connected to the liquid end, both the concentration of the Cu atom and the breadth of the cells are reduced. The change of the smoothness of the end of the cells is not remarkable. During the orientated solidification of the Al-3%Mn alloy, the morphology of the solidification organization is changed and the divorced eutectic is occurred when the anode or the cathode is connected to the liquid end. The change of the concentration of the Mn atom is not remarkable in the direct current field.

Keywords: DC electric field Al alloy orientated solidification

1 引言

将各类物理场引入金属凝固过程是当今凝固领域研究的热点问题,由此出现了诸如电磁场凝固、超声波凝固、微重力凝固等新的研究领域^[1]。其中,电场下的凝固是指在液态金属凝固过程中施以电场来控制金属材料的凝固组织和性能。

已有研究表明,在不同种类合金凝固过程中通过直流电、交流电和脉冲电流均能影响合金凝固过程,导致凝固组织晶粒细化、溶质分布发生变化等^[2-4]。由于大部分研究均在铸造条件下进行,无法定量控制凝固条件,从而导致无法定量研究电场对金属凝固过程的影响机理。本文重点研究直流电场作用下 Al-5%Cu 合金以及 Al-3%Mn 合金的定向凝固过程,通过观察定向凝固组织形态以及凝固前沿溶质元素的分布来研究直流电对铝合金凝固过程的影响,并通过对比试验结果进行比较,分析直流电对铝合金定向凝固过程的影响

机制。

2 试验方法

自制定向凝固设备,采用试样下降凝固及水冷方式。试样下降速度恒定为 $4 \mu\text{m/s}$,铝铜合金定向凝固温度梯度恒定为 $140^\circ\text{C}/\text{cm}$,铝锰合金温度梯度恒定为 $200^\circ\text{C}/\text{cm}$ 。直流电流强度的调整范围为 $0 \sim 50 \text{ A}$ 。

用 99.99% 的高纯 Cu、Mn 和 Al 分别配置成 5% Cu 的合金棒和 3% Mn 合金棒。合金棒直径为 6 mm,长 200 mm。装试样管采用内径 6 mm、外径 7 mm 的高纯刚玉管。

试样定向凝固 1 h 后,将装有金属棒的刚玉管快速下降插入冷却液中,对未凝固金属突然淬火。取出定向凝固试样,沿轴向把试样切开,制备成金相试样放在显微镜下观察其组织,并用电子探针针对凝固界面附近液相溶质浓度进行测量。

3 试验结果

3.1 直流电对 Al-5%Cu 合金胞晶生长形态及界面前沿溶质分布的影响

施加直流电后 Al-5%Cu 合金胞晶生长形态的变化如图 1 所示,固液界面前沿溶质分布的变化如图 2

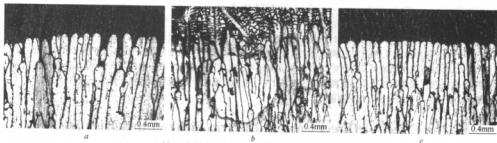


图 1 直流电场对 Al-5%Cu 合金胞晶生长的影响

a—未加电流处理;b—电流密度 106 A/cm²;c—电流密度 -106 A/cm²

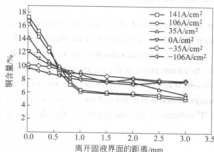


图 2 直流电作用下 Al-5%Cu 合金液相溶质分布

所示。其中,电流密度负值表示液相端接直流电的负极,简称液相接负。

从图 1 和图 2 对比可知,Al-5%Cu 合金定向凝固过程液相接正时,胞晶宽度变小,平行性变差,中间出现断裂并且胞晶端部光滑程度明显降低。液相接负时相反,尽管胞晶宽度变小,但胞晶生长稳定性较好。

如图 2 所示,当液相接正时,固液界面处溶质浓度增大,并且随着电流密度的增加,固液界面处溶质浓度增大。当液相接负时,固液界面处溶质浓度变小,且电流密度越小,界面处溶质浓度越小。这充分说明了直流电作用下液相中的溶质传输效应的存在。

3.2 直流电对 Al-3%Mn 合金共晶生长形态及界面前沿溶质分布的影响

施加直流电后 Al-3%Mn 合金共晶生长形态变化如图 3 所示。其中,电流密度负值表示液相端接直流电的负极。

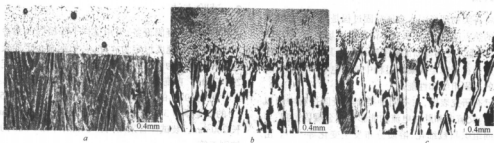


图 3 直流电场对 Al-3%Mn 合金定向凝固共晶组织的影响

a—未加电流处理;b—电流密度 141 A/cm²;c—电流密度 -35 A/cm²

从图 3 可以得出,直流电作用 Al-3%Mn 合金定向凝固过程后,不管液相接正还是液相接负,均导致离异结晶现象发生,共晶组织明显不规则。其 α -Al 和 $MnAl_3$ 两相相互分离各自独立形核与长大,最后形成

两种粗大晶粒的混合体,失去了共晶组织的一般特征。

通过对试样界面前沿锰元素浓度进行分析,发现固液界面前沿浓度保持在 2% 左右,施加电流后溶质浓度变化很小。

4 实验结果分析

4.1 直流电在合金熔体中的起伏效应及对形核的影响

合金熔体的结构决定其基本物理性质,而其物理性能又影响着合金熔体的整个凝固过程,包括形核与长大。所以,分析直流电对合金熔体结构的影响有很重要的意义。

施加直流电后,对于 Al-5%Cu 合金而言,不管液相接正还是液相接负,胞晶宽度均变小。组织细化的直接原因是凝固过程中形核核心增多,或者说形核更加容易。对 Al-3%Mn 合金而言,直流电导致了离异共晶的发生。以上试验结果表明了直流电对合金熔体形核有着很大的影响。

前人研究表明^[5],当电流作用凝固体系时,合金熔体中存在的近程有序原子集团的结构、尺寸和数量都会随着所加电场的强度、方向而发生变化。这种现象称为起伏效应,包括结构起伏、能量起伏和温度起伏。而根据结晶的热力学条件和动力学条件可知,凝固体系中的结构起伏、能量和温度起伏都有助于晶体的生长,使凝固方式趋向于均质形核和同时凝固,同时也细化了晶粒。这种效应的存在仅仅是通过推测得知,由于合金结构的不可见性,无法通过观察来证实。唐勇等^[6]采用山东大学熔体 X 射线仪测量到了合金熔体施加电流后,X 射线强度的变化,计算得出施加脉冲电流后熔体中的原子集团尺寸增大,这从另一个角度证实了电场促进合金形核。

惠希东及陈国良等^[7]在块体非晶合金中发现存在晶体结构,这些结构属于化学短程序结构,简称 CSRO。由此推测合金熔体中一定存在不同尺寸的原子集团,并且在一定温度和初始浓度下,这些 CSRO 的摩尔分数和成分由能量条件确定。合金熔体施加直流电后,导致体系能量提高,从而原子集团数量增多,尺寸变大,更有利于形核,同时对生长也产生一定影响。该研究不仅为电场促进合金形核提供论据,同时也为以后研究电流等各类物理场对合金熔体的影响提供了一条新的思路,即可以采用将电流等物理场处理后的熔体急冷成非晶材料,然后观察非晶结构的变化。

4.2 直流电在合金熔体中的电传输效应及对凝固组织形态的影响

从合金熔体的导电机制及本试验观察到的熔体溶质分布变化可以得出,当熔体中施加直流电后熔体中的原子发生迁移,即直流电导致铝合金熔体中的铝原子、铜原子以及锰原子的迁移,并且直流电极性的不同导致原子的迁移方向不同。

原子的迁移导致了界面溶质浓度的变化,从而导

致凝固前沿过冷度的变化。依据成分过冷理论,当 Al-5%Cu 合金液相接正时,固液界面前沿铜元素浓度提高,浓度边界层变薄,从而导致液相浓度梯度变大,凝固界面失稳,稳定生长的胞晶就会遭到破坏。而当液相接负时,固液界面前沿同元素浓度变小,液相浓度梯度变小,从而更利于胞晶生长。

对于 Al-3%Mn 合金定向凝固过程而言,当凝固界面前沿溶质浓度达到共晶浓度时,共晶反应即开始进行,由于直流电的电传输效应,导致固液界面前沿的溶质浓度不稳定,时而发生共晶反应,时而单独析出某相物质。以液相接负为例,直流电迁移效应导致溶质浓度比共晶成分变小时,熔体开始单独析出 α -Al 相而不发生共晶反应,但是当 α -Al 相析出后,由于电迁移效应来不及补充 Al 原子,于是,熔体浓度又增大,达到共晶反应浓度,从而共晶反应开始。如此反复,导致共晶反应不能正常进行,从而发生离异共晶。

4.3 直流电的偏聚作用及对凝固界面生长的影响

一般情况下,同一成分的物质其固相电导率 r_s 和液相电导率 r_L 是不同的。界面产生几何干扰后,由于电流沿着空间电阻最小的途径偏聚,所以原来均匀分布的电场将发生偏聚。

对于 Al-5%Cu 合金而言,直流电在胞晶端部偏聚,导致胞晶端部所产生大量 Joule 热以及 Peltier 热^[3],从而端部温度提高。同时,当液相接正时,由于直流电在端部偏聚,端部铜元素浓度较周围区域高。端部实际温度提高,而熔点下降,从而导致部分已经凝固的胞晶发生重熔,胞晶端部出现凹凸不平的形态。而当液相接负时,尽管也存在直流电偏聚效应,由于没有溶质在端部富集,胞晶端部形态未发生很大变化。

对 Al-3%Mn 合金而言,由于共晶两相电导率不同, α -Al 相的电导率相对 $MnAl_3$ 较大,于是电流沿着 α -Al 相偏聚。所以电流向 α -Al 相的偏聚使其界面前沿的成分过冷增大,降低了界面稳定性,这也是直流电导致离异共晶产生的一个重要原因。

5 结论

(1) 直流电液相接正时,Al-5%Cu 合金胞晶宽度变小,胞晶生长稳定性变差,固液界面铜元素浓度变大。而当直流电液相接负时,胞晶宽度和固液界面处铜元素浓度均变小,胞晶生长稳定性无明显变化。

(2) 不管直流电液相接正还是液相接负,Al-3%Mn 合金定向凝固过程中均发生了离异共晶,且固液界面处溶质浓度无明显变化。

(3) 直流电的起伏效应和电传输效应在凝固过程中起着主要作用,不仅使熔体形核能力提高,同时导致固液界面溶质浓度变化,影响定向凝固过程。

参考文献

- 1 范金辉, 翟启杰. 物理场对金属凝固组织的影响. 中国有色金属学报, 2002, 12: 11~17
- 2 Hens C. Influence of an electric or magnetic field on the liquid-solid transformation in materials and on the micro-structure of the solid. Materials Science and Engineering, 2000, 287(8): 205~212
- 3 顾根大. 电场作用下金属定向凝固行为的研究:[博士学位论文]. 哈尔滨: 哈尔滨工业大学, 1989
- 4 Smith R W. Electric field freezing. Journal of Materials Science Letters, 1987, 6: 643~644
- 5 下地光雄. 液态金属. 北京: 科学出版社, 1987
- 6 唐勇. 电脉冲作用下合金熔体结构及其对钢凝固组织改善的研究:[博士学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2000
- 7 惠希东, 寇宏超, 陈国良. 块体非晶合金中的化学短程序畴与玻璃形成能力预测. 中国科学(E辑), 2004, 34(1): 20~33

电脉冲孕育处理对 Al-18%Si 凝固过程及组织的影响^{*}

刘 波¹ 王静松^{1,2} 于文涛¹ 唐培新¹ 薛庆国¹

(1 北京科技大学 2 北京科技大学博士后流动站莱钢工作站)

摘 要: 研究了电脉冲孕育处理对 Al-18%Si 合金凝固过程及其组织的影响。在对 Al-18%Si 合金熔体施加脉冲电场后,发现其凝固组织中心部位初晶 Si 和 α -Al 枝晶完全消失,出现大片由极细的、尺寸很小的共晶团组成的共晶组织。DSC 热分析发现电脉冲处理增大了初晶及共晶过冷度。分析认为,电脉冲处理改变了合金熔体的液态结构,增大了初晶及共晶形核过冷度,使合金凝固组织改变。

关键词: Al-Si 合金 电脉冲处理 凝固组织

Effect of Electric Pulse Modification on Solidification Process and Structure of Al-18%Si Alloy

Liu Bo¹ Wang Jingsong^{1,2} Yu Wentao¹ Tang Peixin¹ Xue Qingguo¹

(1 University of Science and Technology Beijing

2 Post-doctoral Station of USTB, Post-doctoral Work Station of Laigang Group)

Abstract: The influence of electric pulse modification (EPM) process on the solidification structure of Al-18%Si alloy is experimentally investigated. It was shown that treating molten alloy with electric pulse, the solidification structure was changed. Primary Si and α -Al dendrites existing in untreated samples disappear in the center area of the treated samples, instead, fine eutectic cells. In DSC analyzing the super cooling degree of primary Si phase and eutectic reaction were increased for the molten alloy treated by electric pulse. The results indicate that EPM process makes the liquid structure of the alloy changed, increases the super cooling degree of primary Si nucleating and eutectic reaction, and fines the solidification structure.

Keywords: Al-Si alloy electric pulse solidification structure

1 引言

自 1984 年,印度学者 Misra^[1]首次将电场引用到合金凝固过程中以改变其凝固组织以来,国内外大量学者^[2-5]先后展开了大量的研究工作,但到目前为止,其作用机制还不清楚。

Al-Si 合金是典型的共晶型合金,具有良好的铸造和使用性能,是研究和应用最为广泛的铸造合金,广泛应用于航天、航空、机械等行业。Si 是该类合金组织中的第二相,其含量、形状、大小和分布与合金的物理化学性能密切相关。近年来关于 Al-Si 合金熔体结构方面的研究很多,为探讨电脉冲处理改变金属凝固组织的作用机制提供了大量理论依据。但关于电脉冲作用于大过共晶的 Al-Si 合金的研究很少。本文以 Al-18%Si

过共晶合金为研究对象,对合金熔体在液相线温度以上进行电脉冲处理,研究了电脉冲处理后其凝固组织的变化。并从脉冲电流改变其液态结构,从而影响其凝固过程的角度,对电脉冲处理改变合金凝固组织的机理进行了初步的探讨。

2 实验方法

用 ZL101 合金 (Si7%, Al93%) 和工业结晶 Si (99.5%) 在井式电阻炉中配制成 Al-18%Si 合金。当电阻炉中的合金熔体温度稳定在 750℃ (液相线温度 660℃) 时,通过石墨电极对合金熔体进行电脉冲处理,浇铸成直径 20 mm,高 50 mm 的圆柱形试样。实验装置如图 1 所示。取试样距底部 20 mm 处横截面处理抛光,用 10% NaOH 溶液浸蚀 60 s,观察电脉冲处理后其

凝固组织的变化。另外,取一个不加脉冲电场、其他条件相同的试样作为对比。将未经电脉冲处理和经电脉冲处理的试样进行 DSC 分析,观察电脉冲处理对 Al-18%Si 合金凝固过程的影响。本试验所用 DSC 分析设备为功率补偿型高温热分析仪 (NETZSCH-TA409-QMS),所使用的 DSC 基本控制参数为:升温范围 20~750℃,降温范围 750~300℃,升温降温速率均为 20℃/min,氦气流保护 50 mL/min。

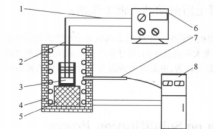


图1 试验装置示意图

1—电极;2—金属液;3—坩埚;4—井式加热炉;5—增稠;
6—脉冲发生器;7—热电偶;8—控温仪

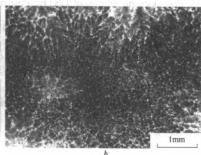
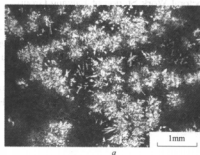


图2 电脉冲处理后 Al-18%Si 合金中心凝固组织的变化

a—未处理;b—电脉冲处理后

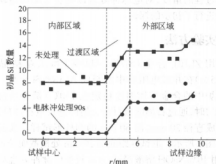


图3 初晶 Si 沿径向分布图

3 实验结果

3.1 电脉冲处理对 Al-18%Si 凝固组织的影响

未经电脉冲处理的 Al-18%Si 合金的凝固组织由大量初晶 Si、 α -Al 枝晶和共晶相组成。图 2 给出了电脉冲处理后 Al-18%Si 合金试样中心部位凝固组织的变化。可以看出在未经电脉冲处理时,初晶 Si 基本均匀地分布在整个截面上,初晶 Si 周围存在大量 α -Al 枝晶。电脉冲处理后,试样中心初晶 Si、 α -Al 枝晶完全消失,凝固组织完全由大量极细的共晶团组成。

图 3 所示是试样横截面上初晶 Si 数量沿径向的分布。图中横坐标为距试样中心的距离。为便于统计,并能真实直观地反映出初晶 Si 的分布变化,将半径平分为 20 段,每一段对应 100 倍放大倍数下光学显微镜的半个视场,纵坐标就为这半个视场中所能看到的所有初晶 Si 数量。由图可以看出,整个截面可以分为 3 个区域。试样外围区域内初晶 Si 数量较多,体积分数较大,在靠近试样边缘处达到一个峰值。在过渡区内初晶 Si 数量变化较突然,之后在中心区域变化较平缓,数量较外围要少。经过电脉冲处理后,整个截面上的初晶 Si 数量大幅降低,在试样中心 40% 的区域内初晶 Si 完全消失。

Al-18%Si 合金在进行电脉冲处理后,其凝固组织中 α -Al 枝晶完全消失,原始组织中的共晶团尺寸由 250 μ m 左右变成 50 μ m 左右大小,尺寸非常均匀,如图 4 所示。

3.2 DSC 分析结果

图 5 和表 1 给出了 Al-18%Si 合金未经电脉冲处理和经电脉冲处理试样的 DSC 分析结果,DSC 曲线的横坐标为降温过程温度,纵坐标为降温过程试样的放热量。可以看出,经电脉冲处理后 Al-18%Si 合金初晶析出温度由 611.4℃ 降低到 579.3℃,下降了 32.1℃;而共晶反应开始温度也由 571.6℃ 降低到 565.1℃,过冷度增加了 6.5℃。从 DSC 曲线上还可以看出,初晶

反应放热的 DSC 曲线所围成的面积大约减少到未处理时面积的 1/3, 曲线所围成的面积代表着结晶所释放的潜热。将曲线积分, 得到 Al-18%Si 合金在电脉冲处理前后的初晶潜热及共晶潜热变化。如表 1 所示, 初晶硅析出所释放的结晶潜热在电脉冲处理后由 68.7 J/g 下降到 23.3 J/g, 减少了 45.4 J/g。而共晶反

应潜热则由 406.9 J/g 增加到 455.0 J/g, 增加了 48.1 J/g。如果将初晶潜热与共晶潜热相加, 得到整个结晶所释放的潜热, 会发现未经电脉冲处理与电脉冲处理 90 s 的结晶潜热分别为 475.6 J/g 和 478.3 J/g, 几乎是相等的, 也就是说, 从整个凝固过程来看, 电脉冲处理并没有改变金属熔体的总的结晶潜热。

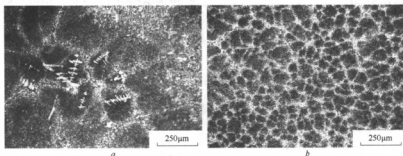


图 4 电脉冲处理后 α -Al 枝晶的变化

a—未处理; b—电脉冲处理后

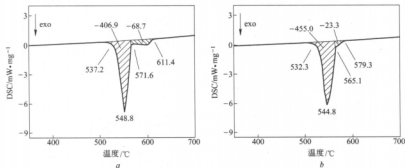


图 5 Al-18%Si 合金 DSC 曲线

a—未经电脉冲处理; b—经电脉冲处理 90 s

表 1 Al-18%Si 合金 DSC 曲线分析结果

| 电脉冲处理 时间/s | 初晶析出 温度/℃ | 共晶反应开 始温度/℃ | 初晶潜热 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ | 共晶潜热 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ |
|---------------|--------------|----------------|--|--|
| 0 | 611.4 | 571.6 | 68.7 | 406.9 |
| 90 | 579.3 | 565.1 | 23.3 | 455.0 |

4 分析与讨论

由 DSC 热分析结果得知, 电脉冲处理增加了 Al-18%Si 合金的初晶及共晶形核的过冷度, 减小了初晶潜热, 增大了共晶潜热, 但对整个过程的结晶潜热并没有影响。结合其凝固组织分析, 电脉冲处理改变了 Al-18%Si 合金的液态结构, 抑制了初生 Si 的形核, 直到熔体出现较大过冷时, Si-Si 原子集团才形核长大, 凝固组织中初晶 Si 数量大为降低。同时由于初晶 Si 数

量少, 使得初晶潜热只有未处理时的 1/3。同样, 对于共晶反应, 直到熔体出现较大的过冷时, 大量的晶胚同时成为有效晶核, 大量晶粒同时长大, 使得晶粒长大受到抑制, 最后在凝固组织中出现大面积由小尺寸共晶团组成的共晶组织。同时由于初晶量减少、共晶量增多, 造成了初晶潜热减小、共晶潜热增加, 但整个凝固过程的结晶潜热基本没有变化。

5 结论

(1) 在对 Al-18%Si 合金进行电脉冲处理后, 其凝固组织中心部位初晶 Si 和 α -Al 枝晶完全消失, 出现大片的共晶组织区域;

(2) DSC 分析发现经电脉冲处理后初晶、共晶过冷度均增大, 初晶反应潜热减少, 共晶反应潜热增加。

参考文献

- 1 Misra A K. A novel solidification technique of metals and alloys under the influence of applied potential Metals. Trans., 1985, 16A: 1354~1355
- 2 Masayuki Nakada, Yuh Shiohara, Merton C Flemings. Modification of solidification structures by pulse electric discharging. ISIJ International, 1990, 30(1): 27~33
- 3 Bernak J P, Sprecher A F, Conrad H. Colony (grain) size reduction in eutectic Pb-Sn castings by electroplusing. Scripta metallurgica et Materialia, 1995, 32(6): 879~884
- 4 李辉, 边秀房, 刘相法. 电流处理对铝合金组织及性能的影响. 特种铸造及有色合金, 1996, 3: 8~10
- 5 王静松, 薛庆国, 石向东. 电脉冲处理对 Sn-15% Pb 合金凝固组织中枝晶形态的影响. 北京科技大学学报, 2005, 27(2): 193~196
- 6 石向东, 苍大强, 薛庆国, 王静松. 电脉冲对 Al-12.5% Si 合金的孕育变质效应. 材料热处理学报, 2005, 4: 243~246

电脉冲孕育处理时间对 Sn-15%Pb 合金凝固组织的影响^{*}

于文涛¹ 王静松^{1,2} 唐培新¹ 刘 波¹ 薛庆国¹

(1 北京科技大学 2 北京科技大学博士后流动站莱钢工作站)

摘 要: 采用 Sn-15%Pb 合金作为实验材料,对其进行电脉冲孕育处理,利用热分析和金相组织观察手段对实验结果进行分析,研究不同的电脉冲孕育处理时间对合金凝固过程及凝固组织的影响。结果发现,经电脉冲孕育处理后,合金凝固组织发生了明显的变化,合金凝固组织中的富 Sn 初生相从树枝晶破碎成颗粒状晶;同时,冷却曲线反映出的初生相析出的过冷度与凝固组织之间有良好的对应关系;随着电脉冲处理时间的不同,所得到的凝固组织有很大的差异。

关键词: Sn-Pb 合金 凝固组织 电脉冲 冷却曲线

Effect of Electric Pulse Treating Time on Solidification Structure of Sn-15%Pb Alloy

Yu Wentao¹ Wang Jingsong^{1,2} Tang Peixin¹ Liu Bo¹ Xue Qingguo¹

(1 University of Science and Technology Beijing 2 Post-doctoral Station of USTB, Post-doctoral Work Station of Laigang Group)

Abstract: In this research work, molten Sn-15%Pb alloy was treated with electric pulse for different times; and the experimental results were studied by use of thermal analysis and metallographic analysis. The results show that, with electric pulse treating, the solidification structures were changed greatly; the initial phase with rich Sn in the solidification structure transferred from dendrite crystal to granular shape. Meanwhile, the super cooling degree for the initial phase nucleating was changed greatly. The solidification structure varied with the time of electric pulse treating.

Keywords: Sn-Pb alloy solidification structure electric pulse treating cooling curve

1 引言

近年来,外加电场作为一种新的改善凝固组织的方法引起了广泛关注。许多学者在这一方面开展了研究。电脉冲处理金属熔体改善凝固组织按其作用时间可划分为两种:一种是当金属熔体进入固液两相区开始施加电脉冲,处理直至凝固结束的方法^[1-4];另一种是在金属熔体完全处于液态情况下对其施加电脉冲,处理结束后再使其凝固^[5-9],通常称为电脉冲孕育处理。

两种方法对改善金属凝固组织均有十分明显效果。电脉冲孕育处理是在金属还完全处于液态的情况下,所以处理时间可以自由改变。电脉冲处理时间是一个重要的电脉冲孕育处理工艺参数。Shi Xiangdong^[5]在该方法的 Al-Si 合金实验中发现,不同处理时

间所导致的凝固组织有很大的差异,凝固组织中初生 Si 的数量随处理时间的不同会发生明显增减。

本文利用 Sn-15%Pb 合金为实验材料,利用金相组织观察和冷却曲线测量等方法,对电脉冲处理时间的改变对合金凝固组织的影响进行进一步研究。

2 实验装置及方法

实验选用的合金是 Sn-15%Pb(质量分数)亚共晶合金,熔点约 215℃。实验母合金是由纯 Pb(99.996%)和纯 Sn(99.9557%)在氮气氛围下熔制而成。

本实验采用的实验装置如图 1 所示,有两个部分:一部分是由可升降电阻加热炉、电脉冲发生器和控温仪等组成,用于熔化合金和施加电脉冲;另一部分是由数据转换模块和电脑组成的冷却曲线测量装置。

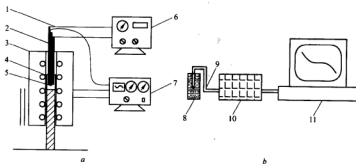


图1 实验装置示意图

a—电脉冲实验装置示意图;b—冷却曲线测量系统示意图

1—电缆;2—电极;3—加热炉;4—石墨坩埚;5—热电偶;6—电脉冲发生器;7—控温仪;
8—石墨坩埚;9—补偿导线;10—数据采集转换模块;11—计算机

本次实验共做6个试样,第一个试样不经电脉冲处理,作为空白试样。从第二个试样开始处理30 s,其后试样脉冲处理时间依次累加30 s,最长处理时间为150 s。

具体步骤是:先将事先熔制好的直径3 cm、高约为5.5 cm的Sn-15%Pb合金置于高纯石墨坩埚中在加热炉内熔化,并在305℃下保温30 min后,对其进行电脉冲处理。当试样处理完后,关闭并降下加热炉,使试样在空气中冷却,同时利用控温热电偶连接冷却曲线测量装置得到合金的冷却曲线数据。最后,试样在距底部2 cm处横向截下,经常打磨,抛光后,供金相观察,显微组织观察在LeicaDMRX偏光金相显微镜下进行。

3 实验结果

3.1 电脉冲处理后合金凝固组织的变化

通过对试样凝固组织的观察及对冷却曲线的分析发现,经电脉冲孕育处理后Sn-15%Pb合金的凝固组织及凝固过程均发生明显变化。不同电脉冲处理时间所得到的凝固组织中的初生富Sn枝晶的形态是不一样的。图2为不同电脉冲孕育处理条件下合金的凝固组织。合金熔体未经电脉冲孕育处理时,凝固组织中的初生富Sn晶大部分呈树枝状,一次枝晶粗大,二次枝晶也较发达(图2a)。电脉冲孕育处理30 s后,合金凝固组织中一次枝晶变细,二次枝晶退化,同时组织中出现了部分团簇状和细小的颗粒状晶(图2b)。电脉冲处理60 s和90 s,凝固组织与处理30 s时相近。电脉冲处理120 s,组织中富Sn枝晶消失,取而代之的是均匀的富Sn颗粒状晶,与未处理试样相比,凝固组织中富Sn晶形态发生了非常大的变化如图2c所示。电脉冲处理150 s时,凝固组织中富Sn晶形态又与处理30 s时十分相似,团簇状、树枝状和颗粒状各占一部

分,如图2d所示。

3.2 电脉冲孕育处理后合金凝固过程的变化

未处理试样和处理120 s时试样冷却曲线对比如图3a所示。图3b是图3a方框处放大图。由图可明显看出,经电脉冲处理120 s后,方框中代表初晶析出温度的曲线最低点较未处理时大幅上移,也就是初晶析出的过冷度大幅减小,初晶析出的温度升高,析出时间也相应提前,导致整个结晶过程的提前完成。如表1所示, ΔT_{120} 达到13℃。

表1 不同处理时间试样与未处理试样初生相析出温度之差值

| 处理时间/s | 0 | 30 | 60 | 90 | 120 | 150 |
|-----------------------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| $\Delta T_x/^\circ\text{C}$ | 0.0 | 3.6 | 1.6 | 3.3 | 13 | 3.6 |

注: $\Delta T_x = T_x - T_0$, ΔT_x 为经电脉冲处理x秒的试样与未处理试样初生相析出温度的差值; T_x 为电脉冲处理x秒试样的初生相析出温度; T_0 为未处理试样的初生相析出温度。

未处理试样与处理30 s、150 s冷却曲线对比如图3c所示。处理后曲线最低点上移幅度相同,即初晶过冷度减小数值相同。但是 ΔT_{30} 与 ΔT_{120} 相差较大,仅为3.6℃。与凝固组织的变化对比可以看出,冷却曲线的变化与凝固组织的变化有着良好的对应关系,初晶析出过冷度的减小对应着凝固组织中初生富Sn树枝晶的破碎细化。

4 讨论

合金熔体经电脉冲处理后凝固组织发生变化,这与合金凝固过程是密切相关的。而合金的冷却曲线可以直观的反应出其凝固过程。本次实验中,凝固组织初生相细化的同时,由冷却曲线得到的初生相过冷度大幅度减小,这意味着电脉冲处理使得合金凝固过程中

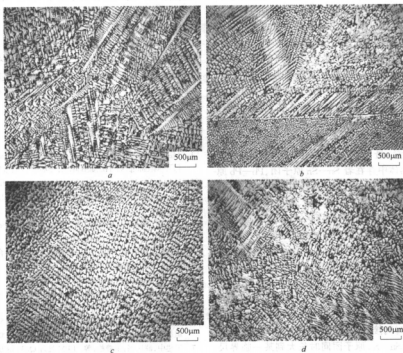


图2 未处理(a)、处理 30 s(b)、120 s(c)、150 s(d)试样金相组织放大照片

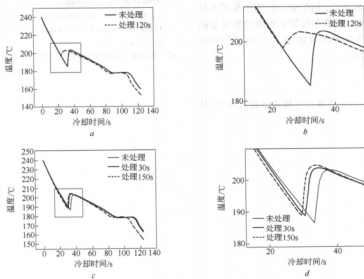


图3 试样冷却曲线对比图

a—未处理、处理 120 s 冷却曲线对比图；b—a 中方框处放大图；
c—未处理与处理 30 s、150 s 冷却曲线对比图；d—c 中方框处放大图

形核功降低,促进了凝固核心的形成^[10]。在液态金属中存在着金属团簇,这些团簇为金属凝固提供所需的晶核。在金属冷却过程中,当团簇的大小满足临界形核尺寸时,它就会发展成晶体长大所需的核。所以,电脉冲处理后的合金熔体的液态结构可能发生了改变,在合金熔体中出现了大量的满足临界形核半径的团簇。Wang Jingsong^[9]等采用液态结构X射线衍射的方法分析得到,Al-14.6%Si合金熔体在电脉冲处理后,合金熔体的近程有序程度明显增加,Si-Si原子团和Al-Al原子团增多,Al-Si原子团数量减少。Si和Sn为同族元素,最外层电子数相同,可以认为在Sn-Pb合金熔体中存在着Sn-Sn原子团、Pb-Pb原子团和Sn-Pb原子团。合金熔体经电脉冲处理后,内部的金属原子团簇不是无序的长大,而是同种原子团簇的增加长大,当原子团簇长大到一定尺度后,继续施加电脉冲处理,则导致大原子团的爆炸崩解。

在本次实验中,合金熔体经电脉冲处理,其中较小的Sn-Sn原子团开始长大,而原有的大的Sn-Sn原子团同时也会发生崩解。脉冲时间在30s到120s之间,聚集长大的原子团簇多于崩解的原子团,它们部分达到了临界尺寸,在合金凝固时可以作为晶核继续长大。当脉冲时间接近120s的某一范围内时,熔体中原有大量小的Sn-Sn原子团同时长大到某一临界尺寸的条件,新形成的大原子团远超过崩解的原子团。这样在合金熔体凝固时提供了大量晶核,促使凝固组织富Sn枝晶的等轴化,也促成了初晶过冷度的大幅减小。当脉冲时间再延长后,大的Sn-Sn原子团大量同时崩解,导致了满足形核条件原子集团的数量急剧减少,所以初晶过冷度再次增加,此时凝固组织中富Sn枝晶也会再次出现。

5 结论

(1) Sn-15%Pb合金熔体经电脉冲孕育处理后,其

凝固组织和凝固过程发生明显变化。经电脉冲处理120s后,凝固组织中初生富Sn晶破碎成颗粒状,冷却曲线反映出的初晶相过冷度大幅减小。

(2) 电脉冲处理时间不同,其效果是不同的。以凝固组织和初晶温度的变化来作为衡量依据,电脉冲孕育处理的效果随电脉冲孕育处理时间延长的变化并非单调增加,当达到一定时间后,再延长处理时间,电脉冲孕育处理的效果反而降低。

参考文献

1. Misra A K. Misra technique applied to solidification of cast iron [J]. Metallurgical Transactions A, 1986, 17A: 358~359
2. Nakada M, Flemings M C. Modification of solidification structures by pulse electric discharging[J]. ISIJ International, 1990, 30(1): 27~33
3. 鄢红春, 何冠虎, 周本豫, 等. 脉冲电流对 Pb-Sn 合金凝固组织的影响. 金属学报, 1997, 33(4): 352~358
4. 李建明, 李胜利, 李劲, 等. 脉冲放电对 Pb-Sn 合金凝固组织影响的研究. 特种铸造及有色合金, 1994, 6: 1~4
5. Shi Xiangdong, Wang Jingsong, Xue Qingguo, et al. Effect of electric pulse treatment on solidification structure of an Al-15% Si alloy. Rare Metals, 2005, 24(3): 289~291
6. 王静松, 薛庆国, 石向东, 等. 电脉冲处理对 Sn-15% Pb 合金凝固组织中枝晶形态的影响. 北京科技大学学报, 2005, 27(2)
7. 王建中, 薛庆国, 王静松, 等. EPM 处理 Q235 钢方坯加热后组织与性能. 北京科技大学学报, 1998, 20(6): 527
8. 薛庆国, 王静松, 常国威, 等. 中间包钢水电脉冲孕育处理对连铸坯组织的影响. 特殊钢, 2004, 25(2): 53~56
9. Wang Jingsong, Xue Qingguo, Chang Guowei, et al. Effects of electric pulse on microstructure of Al-Si alloy in liquid and solid states. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2004, 11(2): 123~126
10. 刘国勋. 金属学原理. 北京: 冶金工业出版社, 1980

硅含量对 Fe-Si 合金电脉冲孕育处理效果的影响^{*}

唐培新¹ 王静松^{1,2} 刘 波¹ 于文涛¹ 薛庆国¹

(1 北京科技大学 2 北京科技大学博士后流动站莱钢工作站)

摘 要: 研究了电脉冲处理对 Si 含量(质量分数)为 2.5%、1.5%、1.0%、0.5% 的铁硅二元合金凝固组织的影响。在一定过热度的情况下,对不同成分的 Fe-Si 合金进行电脉冲处理,比较它们的凝固组织,结果发现:Si 含量为 2.5% 和 1.5% 的凝固组织发生了明显的细化, Si 含量为 1.0% 和 0.5% 的凝固组织变化不明显。分析认为,当 Si 含量大于 1.0% 时, Si 原子对电脉冲有积极的响应,电脉冲处理使 Si 原子的外层电子发生了杂化,形成了较多数量的原子集团,成为形核的核心,使凝固组织发生了细化。

关键词: 电脉冲孕育处理 凝固组织 Fe-Si 合金

Influence of Si Contents on Electric Pulse Modification Effects on Fe-Si Alloys

Tang Peixin¹ Wang Jingsong^{1,2} Liu Bo¹ Yu Wentao¹ Xue Qingguo¹

(1 University of Science and Technology Beijing 2 Post-doctoral Station of USTB, Post-doctoral Work Station of Laigang Group)

Abstract: In this research work, the effect of electric pulse treating on the Fe-Si alloy solidification structures with different Si contents (wt%) 2.5, 1.5, 1.0 and 0.5 was investigated. The results show, imposing a pulse electric field on the liquid metal with specific superheat degree, the solidification structures of Fe-2.5%Si and Fe-1.5%Si alloys were changed significantly, but solidification structures of alloys with 0.5% and 1.0% Si were not changed evidently. It was shown by analyzing the experimental results that if Si content is more than 1.0%, atom Si has excellent response to the electric pulse treating. Electric pulse treating hybridizes the outmost orbital electron of atom Si, then making more atom groups form which will become the nucleation center, the solidification structure was fined.

Keywords: electric pulse modification solidification structure Fe-Si alloy

1 引言

1984 年, Misra^[1]首次发现在合金凝固过程中施加直流电可以改变金属的凝固组织。之后的大量研究表明^[2~5], 在金属凝固过程中或在金属凝固前施加脉冲电流, 可以控制金属的凝固组织。以前的研究工作发现^[6~10], 不同成分金属熔体对于电脉冲处理的响应程度不同。本文选定 Fe-Si 二元合金为研究对象, 在合金熔体保持一定过热度的条件下, 对其进行电脉冲处理, 研究不同 Si 含量对电脉冲处理效果的影响。

2 试验方法

试验采用的原料是工业纯铁(99.99% Fe)和工业

硅配制而成的不同成分的 Fe-Si 二元合金, 选取的 Si 含量分别为 2.5%、1.5%、1.0%、0.5%。试验装置如图 1 所示, 由感应炉、电脉冲发生器等组成。

将纯铁在感应炉中熔化, 待纯铁澄清后, 加入称量好的工业硅, 调节钢液温度达到设定的温度(1550℃)后, 使用预热好的金属样杯取两个空白样, 预热金属陶瓷电极, 对合金液进行连续电脉冲处理, 每隔 30 s 取一个试样, 电脉冲处理共进行 180 s。

将整个试样从中间切割成 $\phi 42 \text{ mm} \times 30 \text{ mm}$ 的试样, 用砂纸磨光, 将磨好的试样放入浓度为 15% 的过硫酸铵溶液中浸蚀后观察低倍组织。

电脉冲的处理效果是通过观察凝固组织的变化来确定的。将试样低倍组织图像在图像处理工具中观察

并测定等轴晶的面积在整个试样的面积中所占的比例,以及柱状晶的晶粒平均宽度。

3 试验结果

因不同成分的 Fe-Si 二元合金凝固组织以及经电脉冲处理后的变化不同,下面分别对不同成分的试样进行分析。

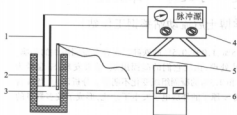


图1 实验装置图

1—电极;2—感应炉;3—金属液;4—脉冲发生器;
5—测温探头;6—控温仪

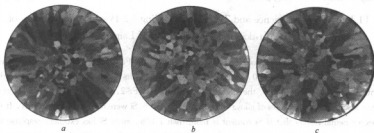


图2 含 Si 为 2.5% 的铁硅合金的凝固组织

a—未处理;b—处理 60 s;c—处理 120 s

3.2 Fe-1.5%Si 二元合金电脉冲处理后的组织变化

图3为电脉冲处理前后 Fe-1.5%Si 合金的凝固组织。处理的参数和硅含量为 2.5% 时是相同的,处理后等轴晶区的面积百分比与未处理时均明显增加,同时柱状晶宽度也有不同程度的减少。未处理时的等轴晶比例为 16%,柱状晶宽度为 2.7 mm。经电脉冲处理 180 s 时等轴晶面积比为 31%,等轴晶面积增加了 93.7%。处理 150 s 时,柱状晶宽度减小到 2 mm,与未处理时相比减少了约 26%。

综合分析,处理 180 s 的时候等轴晶的面积百分比增加最多,同时,虽然柱状晶的宽度减少不是很明显,但是柱状晶的长度明显减少,同时长宽比也有了一定的减少。

3.1 Fe-2.5%Si 二元合金电脉冲处理后的凝固组织变化

试验发现,经电脉冲处理后,Fe-2.5%Si 合金的凝固组织发生了明显的变化。图2为经过电脉冲处理前后凝固组织的变化。图2a为未经电脉冲孕育处理的空白试样。可以看出,凝固组织主要为粗大的树枝晶和中心等轴晶区构成,其柱状晶十分发达,柱状晶的长度由边缘一直延伸到内部,长度较长。经测量,中心等轴晶面积约占整个截面的 20%,而且柱状晶宽度相对较宽,为 2.6 mm。图2b为经过电脉冲孕育处理 60 s 后试样的凝固组织。可以看出,经过电脉冲孕育处理后,凝固组织发生了明显变化,中心等轴晶区面积明显扩大到 26%,同时柱状晶的长度有所减少,柱状晶宽度与未处理相比减少到 2 mm。图2c为经过电脉冲孕育处理 120 s 时试样的低倍组织,虽然中心等轴晶区的比例和未处理时相比比较接近,但是柱状晶的长度由较长的树枝晶变为更为短小的枝晶,等轴晶和柱状晶区的界限不是很明显,有全等轴晶的趋势,柱状晶宽度比未处理时减小,为 2 mm。

3.3 Fe-1.0%Si 及 Fe-0.5%Si 二元合金电脉冲处理后的组织变化

对含 Si1.0% 和含 Si0.5% 的铁硅二元合金进行处理后,对试样进行了处理,磨光以后,不论在过硫酸铵中进行冷浸,还是在浓度为 50% 的浓盐酸中进行热浸,最后得到的组织几乎是一样的,没有看出明显的电脉冲处理的效果。具体的组织如图4所示。

4 讨论

通过试验研究表明,电脉冲处理可以使 Fe-2.5%Si 和 Fe-1.5%Si 合金凝固组织中等轴晶区的面积增大细化晶粒。

Nakada^[2]等发现电脉冲对合金有明显的细化效果,树枝晶向颗粒状细晶转化。并指出这是由于电脉冲在试样不同部位产生不同的电流密度和磁通密度而

造成压力梯度,形成局部流动最后产生剪切应力,使树

枝晶碎化成等轴晶。

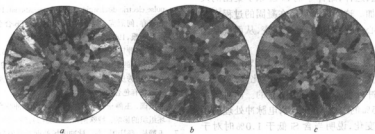


图3 含 Si 为 1.5% 的铁硅合金的凝固组织

a—未处理;b—处理 150 s;c—处理 180 s

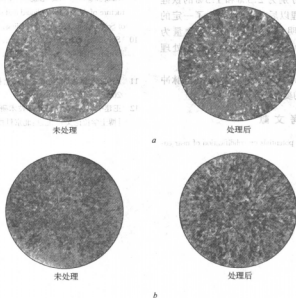


图4 含 Si 为 1.0% 和含 Si 为 0.5% 的铁硅合金的凝固组织

a—含 Si 为 1.0% 的组织;b—含 Si 为 0.5% 的组织

中科院沈阳金属所廖红春^[3]等人提出了一个脉冲电流对凝固组织影响的唯象机制,认为电脉冲降低了钢液凝固所需要的过冷度,用经典的均匀形核理论和电动力学理论导出了脉冲压力与脉冲电流之间的成核率与脉冲压力之间的关系。

但上述的种种解释都是针对金属凝固过程中施加电脉冲做出的,而本试验是在金属液在一定过热度的条件下进行电脉冲处理,它没有直接作用于金属凝固过程,所以上述分析不适用于本试验。

根据凝聚态物理的研究结果^[11]以及液态金属团簇结构假说的观点中认为^[12],在液态金属熔体中存在着大量的不同结构、组成与尺度的原子团簇,团簇的形

成与原子的成键能力密切相关。由于原子的电离能和电负性不同,不同组元原子的原子核对其核外电子的约束能力不同,因而原子核外电子出现几率存在差异,从而使二元合金熔体中的不同原子存在电性差,这种电性差成为构成原子团簇的结合力。当对金属熔体进行电脉冲孕育处理时,这些团簇可以通过外电场使之发生变化,改变金属熔体的液态结构,进而影响凝固组织。

在电脉冲孕育处理不同 Si 含量的 Fe-Si 二元合金时, Si 原子的外层电子构型为 s^2p^2 , 在电脉冲作用下, Si 原子有机会实现 sp^3 杂化, 发生 sp^3 杂化后, Si 原子的成键能力大大加强, 形成金刚石结构, 每个 Si 原子

均以 sp^3 杂化轨道与其相邻的四个 Si 原子形成共价键,呈四面体构型,这样,熔体中的 Si-Si 原子集团的尺寸和数量大大增加。这些原子集团在凝固的过程中作为形核长大的核心,使凝固过程发生改变,从而使凝固组织得到细化。

比较 Si 含量为 2.5% 和 Si 含量为 1.5% 二元合金的凝固组织可以看出,含 Si2.5% 的合金比含 Si1.5% 的合金对于电脉冲处理的响应是更明显的。而对于含 Si 为 1.0% 和 0.5% 的二元合金来说,电脉冲处理前后没有发生明显的变化,说明当含 Si 低于 1.0% 时对于电脉冲的响应是不明显的。

5 结论

(1) 经过对 Si 含量分别为 2.5% 和 1.5% 的铁硅二元合金进行电脉冲处理以后,组织均发生了一定的变化,有的变化还十分明显。总体上看, Si 含量为 2.5% 的合金比 Si 含量为 1.5% 的合金在电脉冲处理后的效果是更明显的。

(2) Si 含量分别为 0.5% 和 1.0% 的组织在电脉冲处理前后没有发生明显的变化。

参考文献

1 Misra A K. Effect of electric potentials on solidification of near eu-

- tectic Pb-Sb-Sn alloy. Master. lett., 1986, 4:176~177
- 2 Nakada M, Flemings M C. Modification of solidification structure by pulse electric discharging. ISIJ International, 1990, 30(1):27~33
- 3 廖红春,何冠虎,等. 脉冲电流对 Sn-Pb 合金凝固组织的影响. 金属学报, 1997, 33(4):352~358
- 4 王静松,薛庆国,等. 电脉冲处理对 Sn-15% Pb 合金凝固组织中枝晶形态的影响. 北京科技大学学报, 2005, 27(2):193~196
- 5 李辉,边秀房,等. 电流处理对铝合金组织及性能的影响. 特种铸造及有色合金, 1996, 3:8~10
- 6 薛庆国,王静松,等. 中间包钢水电脉冲孕育处理对电工钢连铸坯组织的影响. 特殊钢, 2004, 25(2):53~55
- 7 王静松,薛庆国,等. 脉冲电场处理对铁液凝固过程石墨化的影响. 铸造, 2001, 50(11):677~679
- 8 李平,薛庆国,等. 电脉冲孕育处理对方坯连铸 09CuPCrNi 钢凝固组织的影响. 北京科技大学学报, 2004, 26(2):219~221
- 9 Wang Jingsong, Xue Qingguo. Effects of electric pulse on microstructure of Al-Si alloy in liquid and solid states. Journal of University of Science and Technology Beijing, 2004, 11(2):123~126
- 10 Shi Xiangdong. Effect of electric pulse treatment on solidification structure of an Al-15% Si alloy. Rare Metals, 2005, 24(3):288~292
- 11 冯瑞. 金属物理学(第一卷)·结构与缺陷. 北京:科学出版社, 2000
- 12 王健中. 电脉冲孕育处理技术研究及液态金属团簇结构假说: [博士学位论文]. 北京:北京科技大学, 1998

宣钢取消混铁炉可行性分析

吕冬瑞 田乃媛 李相臣

(北京科技大学)

摘要:在对宣钢转炉炼钢厂的生产情况进行调研的基础上,对炼钢厂混铁炉的存在提出了质疑,并借鉴沙钢的“铁水包多功能”模式,提出取消混铁炉的可行措施。

关键词:高炉—转炉界面模式 混铁炉 多功能铁水包

Feasibility Analysis of Canceling the Mixer Furnace in Xuansteel

Lv Dongrui Tian Naiyuan Li Xiangchen

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: Based on the research of the production in Xuansteel, the feasibility existence of the mixer furnace in steelmaking plant was oppugned, and in view of the integration of ladle's functions in Shasteel, the feasible measure to cancel the mixer furnace was brought forward.

Keywords: BF/BOF interface mode mixer furnace the integration of ladle's functions

1 引言

随着钢铁工业的发展,数量和规模已不是一个国家钢铁工业实力的唯一标志时,钢铁工业和钢厂结构优化的作用就日益突出。钢厂的结构优化导致了一系列工艺和装备的替代—淘汰关系^[1]。其基本趋势是:在联合企业中,大型高炉逐步取代了原有的为数众多的中小型高炉,氧气转炉在全球范围内将取代平炉,铁水包逐步将取代混铁炉。

2 混铁炉的作用

1889年,匹兹堡的埃得加·汤姆森钢铁厂开始使用混铁炉,铁水兑入炼钢转炉以前,经混铁炉混匀。在当时高炉生产的铁水质量得不到保证的情况下,混铁炉能保证为炼钢炉提供温度和成分均匀的铁水^[2]。在中小型高炉和中小型转炉匹配的界面模式中,炼钢厂

内往往配备混铁炉。

混铁炉是存放铁水的容器,具有加热、均匀成分和温度的作用。混铁炉容量越大,对铁水成分和温度混合均匀效果越好,越有利于转炉冶炼操作。铁水温度在混铁炉内能维持在1300℃左右。此外,它还是作为界面物流中转存储的仓库,在高炉—转炉界面中起到铁水存储和时间缓冲等功能,其运行动力学特征表现为“缓冲力”,“缓冲力”的大小为铁水库存储载量^[3]。

3 宣钢现状

宣化钢铁公司一炼钢厂配备600t和900t的混铁炉各1座,新建脱硫站1座,80t顶底复吹氧气转炉2座,配套吹氩站2座,LF精炼炉1座(主要用于处理事故钢),六机六流的方坯连铸机2座。图1为宣钢现行的高炉—转炉界面模式。



图1 宣钢高炉—转炉界面模式

操作规程要求混铁炉的平均铁水库存储载量应超过有效载容量的一半,但实际运行情况往往达不到这个水平,由于转炉生产节奏较快,混铁炉经常出现铁水亏空的情况,高炉铁水兑入混铁炉之后才能出一包铁水供应转炉,转炉铁水供应不及时的情况时常发生。

4 混铁炉和铁水包对比

含有混铁炉的流程和含铁水包的流程对比可知:

(1) 包含混铁炉的流程需要燃料(煤气、天然气或油)燃烧加热保温,能源消耗较大。

(2) 整个流程中铁水要有两次空冷,每次空冷铁水温度降低达 20~30℃,温度损失很大。

(3) 往混铁炉兑铁水时空气污染大,利用二次设备除尘不仅投资大,而且很难达到良好的效果,不符合环境保护的要求。尤其是宣钢的混铁炉为顶开口式混铁炉,在倒铁水时,冒出大量的石墨碳微细片状灰尘,弥漫在整个车间,污染环境。

(4) 混铁炉内铁水静态时,均匀成分至少需要几个小时,从宣钢的实际生产情况可以看出,转炉的快节奏生产使得铁水在混铁炉内的等待时间短,平均不到 1 小时,铁水在混铁炉内均匀成分的作用很小。

(5) 宣钢混铁炉的设计,炉内最低库存量较大,铁水在炉内往往有 1 小时等待时间,其间容易出现铁水回流现象。

(6) 混铁炉在炼钢车间要占用一定的面积,转炉越大,它随之越大。对于改造的车间来说,影响平面布置。

(7) 混铁炉上部要安装兑铁水口的盖子,比使用铁水包需要一套卷扬机构和炉顶平台^[4]。

(8) 铁水包可以满足远距离输送,且可以跨车间输送铁水,能量的损失也可以控制在最小值。

(9) 加工和维修方面,铁水包操作更简单。

总之,从高速、高效、节能的角度出发考虑,铁水包优于混铁炉,取消混铁炉是现代高炉—转炉界面发展的方向。

5 铁水包取代混铁炉的可能性

作为高炉—转炉之间匹配、衔接的“活套”,由于铁水包和铁水预处理技术的开发与成熟,混铁炉已经逐步被取代。另外,从缓冲力的角度来讲,一般铁水库存储载量为 300~700 t,是配备混铁炉的高炉—转炉流程中对应转炉公称容量的 5~10 倍,一般流程不需要这么大的“缓冲力”,需要付出能量、环境和成本等方面的代价^[5]。

为了解决这个问题,采取沙钢现行高炉—转炉界面模式—“多功能铁水包”模式(即用 1 个铁水包实现高炉铁水装载容器、铁水运输容器、铁水缓冲库存容器、铁水预处理容器和铁水兑入转炉容器等 5 项功能)。沙钢现行的高炉—转炉界面模式如图 2 所示。在这种高炉—转炉界面流程中,不需要铁水装载容器的转换,减少了两次空冷,因此减少了铁水的热量损失和倒包时产生的环境污染,扩大了厂房空间。此外,从能耗分析,“多功能铁水包”流程在铁水运转过程中没有外加能量,而经混铁炉的流程要外加能量;从运行时间和温降分析,“多功能铁水包”界面模式中,铁水从高炉到兑入转炉的过程总时间是最短,温降是各种界面方式中最低的。不论是运行节奏方面,还是能源消耗方面,“多功能铁水包”的实施都体现出较大优越性。

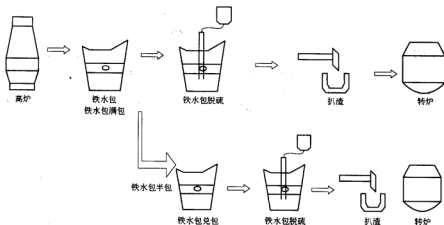


图 2 沙钢大高炉—大转炉界面“铁水包多功能”模式图

6 实现铁水包多功能技术的措施

6.1 物质量约束

要实现取消混铁炉,必须保证高炉准时提供足够的铁水,以保证冶炼要求,即:

$$Q_{h, \text{BF}} = Q_{h, \text{LD}}$$

式中 $Q_{h, \text{BF}}$ ——高炉小时出铁量;

$Q_{h, \text{LD}}$ ——转炉小时需铁量。

宣钢 1350 m³ 高炉利用系数为 2.2 t/(m³·d), 年作业时间为 360 天, 则高炉年产量为 $2.2 \times 360 \times 1350 = 1069200$ t/a。

目前宣钢 1 号转炉冶炼周期平均为 32.6 min, 每炉平均出钢 83.7 t, 日历作业率为 90%, 则 1 号转炉年产量为 $24 \times 60 \times 365 \times 90\% / 32.6 \times 83.7 = 1214522.9$ t/a。

宣钢转炉每炼 1 t 钢平均需铁水 0.88 t, 则高炉小时提供铁水物质流量为 $1073143.8 / (365 \times 24) = 122.51$ t/h; 转炉小时需求铁水物质流量为 $1214522.9 / (365 \times 24) \times 0.88 = 122.01$ t/h。高炉、转炉小时流量基本匹配, 铁水供需基本平衡。

6.2 时间温度约束

采用“多功能铁水包”后, 高炉—转炉间的缓冲能力变小, 且铁水没有温度补偿功能, 因此要保证铁水最大等待兑铁时间 $t_{\max, w}$ 满足以下要求:

$$t_{\max, w} \leq (T_s - T_m) / v_t$$

式中 T_s ——铁水到达炼钢车间温度;

T_m ——转炉对铁水温度的最低要求温度;

v_t ——铁水在铁水包内平均降温速度。

实测宣钢目前生产的基本工艺参数为: 铁水出铁温度: 1472.8℃; 出铁后铁罐内铁水温度: 1396.1℃; 高炉出铁时间: 3458.0 s; 铁水运输前温度: 1369.0℃; 高炉出铁结束—运走前的等待时间: 420 s; 铁水从高炉到炼钢车间运输时间: 618 s; 铁水兑入混铁炉前温度: 1346.2℃; 铁水兑入混铁炉前等待时间: 810.0 s; 1 号

转炉铁水等待兑铁时间: 494 s; 转炉对铁水温度的最低要求温度 $T_m \geq 1250$ ℃。

由此可知, 铁水在铁水包内平均降温 $v_t = (1369.0 - 1346.2) / (618 + 810) = 0.016$ ℃/s; 铁水到达炼钢车间温度 $T_s = 1369.0 - 0.016 \times 618 = 1359.1$ ℃; 铁水温度所能允许等待兑铁的最大时间 $(T_s - T_m) / v_t = (1359.1 - 1250) / 0.016 / 60 = 113.7$ min。

一般 1350 m³ 高炉一次出铁 2~3 罐, 转炉冶炼周期在 34 min 左右, 铁水最大等待兑铁时间 $t_{\max, w}$ 为 102 min, 小于所能允许的最大等待时间, 因此铁水温度可以满足转炉要求, 可在铁水包内等待兑铁^[6]。

此外, 宣钢铁水包的容量与转炉公称容量相同, 可以形成——对应匹配关系, 即实现“多功能铁水包”的生产方式。因此, 在混铁炉跨前建一条直兑线, 高炉来的铁水包直接进入脱硫站进行脱硫, 不需进入混铁炉, 待生产稳定顺行后, 取消混铁炉指日可待。

7 结论

通过以上分析可以看出, 高炉—转炉界面中取缔混铁炉势在必行。通过采用“多功能铁水包”的界面模式, 用铁水包实现高炉铁水装载容器、铁水运输容器、铁水缓冲库存容器、铁水预处理容器和铁水兑入转炉容器等 5 项功能, 这种新的高炉—转炉界面模式对新建厂和旧厂改造都是有实际应用价值的技术。

参考文献

- 殷瑞钰. 关于钢铁工业和钢厂结构优化的工程评论. 钢铁, 1994, 29(3): 1
- 续军. 世界采矿冶金大事记(十一)
- 邱剑. 钢铁制造流程高炉—转炉界面物流技术的研究. [博士学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2004
- 张福祿, 杨春旭, 高和. 混铁水车和混铁炉的发展趋势. 一重技术
- 殷瑞钰. 冶金流程工程学. 北京: 冶金工业出版社, 2004
- 李相臣. 铁水包功能综合化的边界条件和实施的可行性分析(内部资料)

喷吹法和搅拌法铁水脱硫工艺 生产成本的综合评估

姜晓东 徐安军 田乃媛 张龙强 张 锦

(北京科技大学)

摘 要:分析比较了国内具有代表性的铁水预处理脱硫生产线的实际生产数据,以此为基础计算了相应的脱硫工艺生产成本。其中着重对喷吹颗粒镁脱硫工艺和 KR 法脱硫工艺的成本和实际生产效果进行了分析。

关键词:铁水预处理 喷吹法 KR 法 脱硫成本

Comprehensive Assessment on the Cost of KR and Injection Powder Desulfurization in Hot Metal

Jiang Xiaodong Xu Anjun Tian Naiyuan Zhang Longqiang Zhang Jin

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: Based on the analysis and comparison on data of typical hot metal pretreatment desulfurization processes in our country, the cost of hot metal pretreatment desulfurization processes were calculated. The cost of KR desulfurization process and the cost of injection Mg powder desulfurization process were mainly compared in this paper, besides, the production effect of the two processes was analysed with it.

Keywords: hot metal pretreatment injection powder process KR process desulfurization cost

1 引言

由于社会发展和经济建设的需要,用户对钢铁产品的品种和质量要求越来越高。硫是钢中的有害元素,要生产高质量的钢尤其是特殊用途钢和高附加值的钢就必须降低钢中的硫含量。相对炼钢脱硫或精炼脱硫而言,铁水预处理脱硫工艺更为简单,是降低炼铁和炼钢工序脱硫负担、简化操作和提高炼铁炼钢技术经济指标的有效途径。因此,铁水预处理脱硫逐渐成为现代钢铁工业生产流程中必备的工序。

现代钢铁冶金流程中的铁水脱硫工艺主要有两种工艺形式,即喷吹法和搅拌法。两种工艺在技术上都已经相当成熟。从实际生产中的应用效果来看,二者是互有优缺点。钢铁企业的具体情况不同,选择的出发点也不一样,其中生产成本是考虑的主要因素之一。

近年来,国内部分学者对单条铁水预处理脱硫生产线的生产成本做过计算,主要考虑的是脱硫粉剂消耗。但在实际生产中,脱硫剂消耗不是唯一因素,还应从铁水温降、铁损、脱硫渣处理、喷枪或搅拌头消耗、载气消耗和电费等方面进行综合评估。

2 影响脱硫生产成本的因素分析

2.1 粉剂消耗

目前国内采用的脱硫剂主要包括 CaC_2 粉、 CaO 粉、镁及各种复合脱硫剂。就 CaC_2 粉而言,鞍钢二炼钢喷吹 CaC_2 粉脱硫的吨铁粉剂消耗量为 $6 \text{ kg/t}^{[1]}$,本钢的生产条件下喷吹 CaC_2 粉脱硫的吨铁粉剂消耗量为 $9.81 \text{ kg/t}^{[2]}$ 。在此选取鞍钢的数据。鞍钢二炼钢所购 CaC_2 粉的市场价格为 3000 元/t ,这样可得出吨铁消耗 CaC_2 粉的成本为 18 元/t 。鞍钢二炼钢^[1]也曾尝试使用 CaC_2 粉和镁复合进行喷吹,粉剂质量比^[3]为 $\text{Mg}/\text{CaC}_2 = 1/3$,吨铁粉剂消耗为 1.96 kg/t 。根据颗粒镁单价(18000 元/t ,青岛钢铁厂的数据)和 CaC_2 粉单价可计算出镁复合 CaC_2 粉($\text{Mg}/\text{CaC}_2 = 1/4$)的价格为 6750 元/t ,这样,吨铁消耗镁复合 CaC_2 粉的成本为 13.23 元/t 。

武钢一炼钢在国内较早采用喷吹 CaO 脱硫工艺,吨铁 CaO 粉消耗^[3]为 8.28 kg/t , CaO 粉的价格按 600 元/t 计(中国冶金信息网数据),吨铁 CaO 粉成本为 4.96 元/t 。自 2001 年开始,武钢采用喷吹镁复合 CaO 粉脱硫^[3],研究和生产经验认为,质量比为 $\text{Mg}/\text{CaO} = 1/4$ 时,比

较符合生产的具体情况,其吨铁粉剂消耗为 1.68 kg/t,根据镁粉的价格和石灰价格可计算出镁粉复合 CaO 粉($Mg/CaO=1/4$)的价格为 4080 元/t。可得,武钢喷吹镁复合 CaO 粉脱硫的成本为 6.85 元/t。近年来,武钢一炼钢又采用了乌克兰喷吹钝化镁颗粒脱硫工艺^[4],粉剂消耗仅为 0.468 kg/t,吨铁粉剂消耗成本为 8.43 元/t。武钢二炼钢在国内最早采用 KR 法脱硫工艺,生产中先后使用了包括 CaC_2 、 Na_2CO_3 在内的多种粉剂,经过分析、比较,最终选择了 CaO 粉进行脱硫,目前吨铁粉剂消耗^[4]已经降至 4.69 kg/t,吨铁粉剂消耗成本为 2.81 元/t,能稳定地实现深脱硫。

2.2 铁水温降

铁水温降的消极影响是降低铁水带入转炉的物理热,其经济损失主要体现在转炉吃废钢的能力下降,导致转炉冶炼的能耗和物料消耗升高。通过对废钢比提高 1% 所产生经济效益计算,可看出铁水温降的影响。

提高废钢比可产生的经济效益主要包括两个方面:

第一,降低吨钢能耗。设转炉公称容量为 Y t,则废钢比每提高 1%,每炉加入的废钢量增加 $Y/100$ t,若将每炉钢消耗的能量化标准煤来算,则废钢比每提高 1%,每炉钢减少($Y/100 \times 599$ kg 标准煤(文献[5]认为转炉炼钢用 1 t 废钢代替铁水可节省至少 599 kg 标准煤)),以市场价格 230 元/t 煤计,每炉钢从能耗方面节省的成本 X 为: $X = (Y/100) \times 599 \text{ kg} \times 0.23 \text{ 元/kg} = 1.37 Y$ 元,吨钢节省 1.37 元。

第二,降低转炉炼钢钢铁料的消耗。文献[6]经计算和现场操作实践认为,废钢比由 2.34% 增加到 8%,则吨钢的钢铁料消耗减少 3.32 kg。由此可近似认为废钢比每增加(减少)1%,则吨钢的钢铁料消耗减少(增加)0.587 kg。在目前的物料价格基础上,吨铁的成本约在 1800 元/t(以宝钢高炉铁水的成本结构计算而得),则以 1.80 元/kg 铁水计价,废钢比每增加 1%,每吨钢从钢铁料消耗方面节省了 1.06 元。

可以看出,废钢比每增加 1%,每吨钢的成本可节省 2.43 元。

文献[7]和文献[8]认为,铁水温度降低(升高)10℃,则废钢比下降(升高)约 0.88%。由此可知,铁水每降低(升高)10℃,则吨钢的成本增加 $0.88 \times 2.43 = 2.14$ 元。近似认为 1 t 铁能炼 1 t 钢,则吨铁温降的单价为 0.214 元/(℃·t)。

在所有脱硫工艺中喷吹钝化镁颗粒的温降最小,文献[4]的数据显示武钢一炼钢喷吹钝化颗粒镁脱硫只需要 5 min,温降仅为 10℃,其温降成本为 2.14 元/t。

武钢喷吹 CaO 粉脱硫的铁水温降不同资料有所差别。文献[4]的研究认为约为 24℃,而文献[3]则认为在 35℃ 左右,结合其他生产线的数据,认为在计算

中取两者的中间值 30℃ 比较合理、可信,其温降成本为 6.42 元/t。

喷吹 CaC_2 脱硫的温降取本钢^[2]的数据为 26~35℃,以 30℃ 来计算,成本为 6.42 元/t。喷吹镁复合 CaO 粉($Mg/CaO=1/4$)的温降取武钢一炼钢^[3]的数据为 19.07℃,其温降成本为 4.08 元/t。喷吹镁复合 CaC_2 粉($Mg/CaC_2=1/3$)的温降取鞍钢二炼钢^[1]的数据为 9.3℃,其温降成本为 1.99 元/t。KR 法(CaO 粉)脱硫的温降^[4]约为 28℃,其温降成本为 5.99 元/t。

2.3 铁损

铁水预处理脱硫的铁损主要来自于两部分:脱硫渣中含的铁水和扒渣过程中带出的铁水。一般来说,脱硫剂单耗少,脱硫渣含铁相应也就低些,从这一点上比较,颗粒镁脱硫工艺的铁损最少。不过颗粒镁脱硫的渣子较稀,难以扒除,而 CaO 粉的脱硫渣较干,扒渣较为容易,因此就扒渣过程中带出的铁水来说,CaO 粉脱硫工艺要少于镁脱硫。由于条件限制,无法具体细化各工艺的铁损,只能根据查阅文献的方法粗略估计。武钢喷吹 CaO 粉脱硫的铁损^[9]为 7.57 kg/t,武钢 KR (CaO 粉)法的铁损没有查到具体数据,可根据其粉剂消耗量与喷吹石灰粉剂脱硫的粉剂消耗量之比来估算,二者粉剂消耗量比为 0.56:1,生成渣量和铁损比应与之近似,可估算出武钢 KR (石灰粉剂)法的铁损为 4.24 kg/t。青岛钢铁公司^[10]在 65 t 铁水罐上采用喷吹颗粒镁工艺脱硫,铁损经计算为 3.96 kg/t。其余各工艺吨铁的铁损量^[1-4]列入后文表 1 中。具体准确的铁损数据有待于今后在有条件的情况下做进一步详细的称量、比较。如前,铁损的单价按 1800 元/t 来计算。

2.4 脱硫渣及其处理

在喷吹法脱硫工艺里,喷吹钝化颗粒镁工艺的脱硫剂单耗最低,渣量最小。KR 法脱硫的动力学条件优于喷吹法,同样是使用 CaO 粉脱硫,KR 法的脱硫剂单耗要远远低于喷吹法,渣量也较低。各工艺吨铁的渣量列入后文表 1 中。参考文献[2],将渣子运费的单价定为 0.028 元/kg。

2.5 喷枪和搅拌头消耗

搅拌头的寿命短是困扰 KR 法脱硫工艺的一个大问题,经过冶金工作者的不断努力,终于使搅拌头的寿命由原来的几十炉提高到了现在的几百炉。据日本和武钢二炼钢的使用情况介绍,搅拌头使用寿命最高可达到 500 炉^[11]以上。

武钢二炼钢使用的搅拌头造价^[11]约为 1.2 万/个,使用寿命已达到 500 罐次以上。武钢二炼钢的脱硫铁水罐每罐的铁水量约 85 t,则搅拌头的费用平均到每

吨铁水上为0.27元/t。

重钢的脱硫铁水罐每罐的铁水量^[12]约70 t,脱硫喷枪6400元/支,可喷吹300 min。以此喷吹时间为喷枪寿命,可计算出喷吹各种不同粉剂的情况下,一支喷枪所能喷吹的罐次和吨铁喷枪成本(以每罐70 t容量计),结果如下:

喷吹CaC₂粉剂:喷吹时间为21 min,可喷吹罐次为14罐次,由此,可以计算出平均每吨铁水消耗的喷枪费用为6.53元/t。

喷吹镁复合CaC₂粉:喷吹时间为7.7 min,可喷吹罐次39罐次,每吨铁水消耗的喷枪费用为2.34元/t。

喷吹CaO粉剂:喷吹时间为16.49 min,可喷吹罐次为18罐次,每吨铁水消耗的喷枪费用为5.08元/t。

喷吹镁复合CaO粉:喷吹时间为5.8 min,可喷吹罐次为52罐次,每吨铁水消耗的喷枪费用为1.76元/t。

喷吹钝化颗粒镁:喷吹时间为5 min,可喷吹罐次为60罐次,每吨铁水消耗的喷枪费用为1.52元/t。

2.6 喷吹载气费用和KR法搅拌头耗电

一般情况下,钢铁企业所使用的脱硫载气为氮气。各个生产线的粉气比或者载气流量根据各自情况有所

不同,即使是同一条生产线也随着铁水条件和脱硫要求的不同而有所波动。例如,青岛钢铁厂喷吹钝化颗粒镁脱硫的载气使用的是氮气,喷吹流量约为1.96 m³/(h·t),重庆钢铁厂喷吹CaO粉脱硫的载气同样是氮气(铁水量70 t/罐),喷吹流量为1.14~2.14 m³/(h·t),武钢一炼钢喷吹钝化颗粒镁深脱硫所使用的载气也是氮气,喷吹流量约为1.90 m³/(h·t)。考虑到以后工艺的优化和技术进步,计算中采用的流量为1.42 m³/(h·t)。以上喷吹流量数据为标准状态下。

目前工业氮气的市场价格约为200元/km³,氮气的密度为(21.1°C,0.1 MPa下)1.153 kg/m³,由此可计算出各工艺条件下吨铁的液氮成本,列入表1。

武钢二炼钢KR法脱硫的专用铁水罐容量为100 t,搅拌头电动机容量^[11]为132 kW,搅拌时间为5 min,所耗电量为11 kW·h/罐次,取工业用电单价为0.4元/(kW·h),则平均每吨铁水耗电为0.04元。

3 两种主要脱硫工艺的生产成本和脱硫效果计算

综合以上分析,可以计算两种脱硫工艺的综合生产成本,如表1所示。

表1 各脱硫工艺的生产成本表

| 项 目 | | 喷 吹 法 | | | | | KR 法 |
|---|----------------------------|------------------|--------------------------|-------|------------|-------|-------|
| 脱 硫 剂 | 种 类 | CaC ₂ | Mg/CaC ₂ =1/3 | CaO | Mg/CaO=1/4 | Mg | CaO |
| | 单耗/kg·t ⁻¹ | 6 | 1.96 | 8.28 | 1.68 | 0.483 | 4.69 |
| | 单价/元·kg ⁻¹ | 3.00 | 6.75 | 0.60 | 4.08 | 18 | 0.60 |
| | 脱硫剂成本/元·t ⁻¹ | 18.00 | 13.23 | 4.97 | 6.85 | 8.694 | 2.81 |
| 喷吹法或搅拌处理时间/min | | 21.00 | 7.7 | 16.49 | 5.8 | 5 | 5 |
| 温 降 | 数值/℃ | 26~35 | 9.3 | 23.98 | 19.07 | 8~10 | 28 |
| | 温降成本/元·(t·℃) ⁻¹ | 6.31 | 1.99 | 5.13 | 4.08 | 1.93 | 5.99 |
| 铁 损 | 扒渣中铁损失/kg·t ⁻¹ | 18.35 | 8.3 | 7.57 | 6.85 | 3.96 | 4.24 |
| | 铁损成本/元·t ⁻¹ | 33.03 | 14.94 | 13.63 | 12.33 | 7.13 | 7.63 |
| 铁 渣 | 渣量/kg·t ⁻¹ | 41.42 | 22.86 | 29.6 | 17.65 | 5.67 | 16.76 |
| | 渣子运费/元·t ⁻¹ | 1.16 | 0.64 | 0.83 | 0.49 | 0.05 | 0.47 |
| 喷枪或搅拌头费用/kg·t ⁻¹ | | 6.53 | 2.34 | 5.08 | 1.76 | 1.52 | 0.27 |
| 喷吹气体(N ₂)费用/元·t ⁻¹ | | 0.34 | 0.04 | 0.08 | 0.03 | 0.02 | 0 |
| 搅拌头电费/元·t ⁻¹ | | 0 | 0 | 0 | 0 | 0 | 0.04 |
| 总费用/元·t ⁻¹ | | 65.03 | 33.18 | 29.72 | 25.18 | 19.34 | 17.21 |

计算结果表明,在喷吹法中,钝化颗粒镁的脱硫成本最低,约为19.34元/t,远远低于喷吹其他几种脱硫剂;KR法脱硫(CaO粉)的脱硫成本比喷吹钝化颗粒镁工艺还要低,仅为17.21元/t,每吨铁水节省脱硫成本2.13元。假设一个大型钢铁企业炼铁厂每年生产900万t铁水,有80%的铁水经过预脱硫处理,也即每年经预处理脱硫的铁水为720万t,则使用KR法脱硫(CaO

粉)将比使用喷吹镁粉复合CaO粉剂每年节省2.13×720=1533万元,经济效益显著。

具体比较喷吹钝化颗粒镁脱硫和KR法脱硫(CaO粉)可知,KR法脱硫(CaO粉)在脱硫剂成本方面低于喷吹钝化颗粒镁脱硫,另外,KR法搅拌头吨铁损耗也低于喷吹法喷枪的吨铁损耗。喷吹钝化颗粒镁脱硫工艺则在温降和铁损方面的成本费用更低。总的比较,

目前, KR 法脱硫(CaO 粉)的吨铁脱硫成本稍低于喷吹钝化颗粒镁脱硫。

从发展的角度看, 喷吹钝化颗粒镁脱硫在喷枪成本上还有较大的压缩空间, 而 KR 法脱硫(CaO 作脱硫剂)工艺在减少温降和渣铁损失方面尚有较大潜力可挖掘。

从脱硫效果上看, 武钢一炼钢采用喷吹颗粒镁铁水预处理脱硫工艺, 武钢二炼钢采用的是以 CaO 作脱硫剂的 KR 搅拌法。二者的预处理效果^[10]比较如表 2 所示。

表 2 喷吹镁粉和 KR 法的脱硫效果比较

| 项 目 | 喷吹纯颗粒镁工艺 | KR 搅拌法 (CaO 作脱硫剂) |
|------------|----------|--------------------------------|
| 处理前[S]含量/% | 0.0292 | 0.06 |
| 处理后[S]含量/% | 0.008 | 0.005 |
| 脱硫量/% | 0.0212 | 0.0550 |

由表 2 可知, 一般情况下, KR 法(CaO 作脱硫剂)和喷吹纯颗粒镁工艺均可满足炼钢对铁水预处理脱硫的要求。总的比较来看, KR 法的预处理脱硫效果更好, 即使是高硫铁水也能将[S]降至 0.0050%, 能稳定地实现深脱硫。

4 结论

(1) 在喷吹法脱硫工艺中喷吹纯颗粒镁脱硫工艺的脱硫成本最低, 仅为喷吹 CaO 粉脱硫工艺的 65%, 成本优势明显。

(2) KR 法(CaO 作脱硫剂)脱硫工艺的脱硫成本

约为喷吹纯颗粒镁脱硫工艺的 89%, 在所有铁水脱硫工艺中的成本最低。

(3) KR 法(CaO 作脱硫剂)脱硫工艺的预处理效果比喷吹纯颗粒镁脱硫的效果更好, 能稳定地实现深脱硫。

参考文献

- 1 顾顺, 赵世新, 张洪量, 张丽娜. 鞍钢第二炼钢厂铁水预处理工艺实践. 包头钢铁学院学报, 2001, 12(4): 352-361
- 2 马春生, 宋瑞堂. 本钢铁水预处理工艺研究. 本钢技术, 2001(7): 3-7
- 3 魏海, 庄汉宁, 黄中英. 20% Mg 粉和 80% CaO 混合脱硫剂脱硫生产实践. 炼钢, 2001, 2(1)
- 4 邓崎琳, 萧忠敏, 刘振清, 等. 铁水脱硫预处理技术在武钢的应用. 炼钢, 2002, 2(1): 9-22
- 5 蔡廷书. 重钢提高转炉废钢比的可行性研究. 炼钢, 1995, (6): 25-29
- 6 纪永先. 转炉炼钢铁料消耗的定量研究. 炼钢, 1995(6): 33-37
- 7 王雅贞, 张岩, 张红文. 氧气顶吹转炉炼钢工艺与设备, 第 2 版. 北京: 冶金工业出版社, 2001
- 8 王雅贞, 李承祚, 等. 转炉炼钢问答. 北京: 冶金工业出版社, 2003
- 9 刘钢宇. 不同铁水脱硫方法的应用效果. 见: 铁水预处理会议论文集, 2003: 17-21
- 10 刘来君. 乌克兰单吹颗粒镁铁水脱硫技术在青钢 65 吨铁水罐上的应用实践. 见: 铁水预处理会议论文集, 2003: 24-28
- 11 李凤喜, 喻承欢, 等. 对 KR 法和喷吹法两种脱硫工艺的探讨. 炼钢, 2000, 2(1): 47-50
- 12 熊振成, 何宏侠, 龙阳菊. 铁水脱硫粉剂研制及喷吹参数工艺优化. 见: 铁水预处理会议论文集, 2003: 123-131

超大型钢厂转炉公称容量优化选择

张 锦 张龙强 田乃媛 徐安军 姜晓东

(北京科技大学)

摘 要: 通过对炉机匹配、转炉作业率、产量等方面分析研究,提出了转炉公称容量选择模型,结合大型以生产板坯为主的炼钢厂的转炉公称容量的选择,对该模型进行验证。

关键词: 转炉 脱磷炉 炉机匹配 优化

The Optimized Selecting of Big Converter's Nominal Capacity

Zhang Jin Zhang Longqiang Tian Naiyuan Xu Anjun Jiang Xiaodong

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: In this paper, through studying the matching between converter and continous casting mashine, the work rates of converter and the yield, the selecting mode of converter's nominal capacity have been put forward. Combining the big steel-making shop that major producing block, the mode have been validated.

Keywords: converter dephosphurization the matching between converter and CC optimized selecting

1 引言

随着新一代炼钢厂工艺流程越来越高效化、连续化^[1],对转炉公称容量选择越来越要求科学化。以往在设计大型炼钢厂时,对转炉公称容量往往存在着追求一个超大的趋势,实际运行表明这些超大的转炉都不能满足高效、连续的要求,反而导致转炉的生产率过低和投资过大。为此,需要在进行转炉公称容量选择时,进行深入合理的分析研究。

2 炼钢车间内工序及其工艺参数

未来以生产纯净钢薄板为主的炼钢厂,转炉前工序主要工艺模式为:脱硫+脱磷炉脱硅、脱磷;后工序:RH(CAS)精炼+CC。

将脱磷工艺分离出转炉,移至脱磷炉进行,脱碳炉只承担脱碳、升温的作用,以此达到脱碳炉更加高效化。日本某炼钢厂的脱磷、脱碳炉冶炼周期见表1和表2。

表1 脱磷炉冶炼周期

| 项 目 | 加废钢时间 | 兑铁水时间 | 吹炼时间 | 出钢时间 | 倒渣时间 | 维护时间 | 合计 |
|--------|-------|-------|------|------|------|------|----|
| 时间/min | 2 | 3 | 8 | 5 | 1 | 1 | 20 |

注:无煎渣时间。

表2 脱碳炉冶炼周期

| 项 目 | 装入时间 | 吹炼时间 | 出钢时间 | 倒渣时间 | 维护时间 | 合计 |
|--------|------|------|------|------|------|----|
| 时间/min | 4 | 12 | 6 | 1 | 1 | 24 |

注:无加废钢时间,煎渣时间。

为了保证脱磷、脱碳之间作业的连续性,将脱碳炉的冶炼周期调整为脱磷炉周期的1.5倍,延长为30 min。

3 转炉工程容量选择模型:

假设转炉车间的操作条件^[2]如下:

(1) 生产组织过程中认为所有辅助装置不构成限制性环节,不考虑生产过程出现的各种故障而影响到冶炼周期;

(2) 转炉车间铁水采用全量“三脱”,即铁水包脱硫、脱磷炉脱硅、脱磷。脱碳转炉只负责脱碳、升温。

(3) 连铸钢种以冷轧系列薄板为主,不考虑硅钢等特殊钢种。

(4) 脱碳转炉至连铸钢包回转台各个运输环节,均不影响主工序作业。

(5) 各运输环节中,脱碳炉出钢完毕至精炼为刚性环节,运输时间不可变;精炼至钢包回转台为柔性环节,运输时间可在一定范围变动;回转台回转时间为刚性环节,不可变动。

(6) 车间24 h生产无节假日,每座转炉定期检修

每月1天,全年12天,另加3天停修,即转炉车间年工作日为353天;转炉每年大修2次,每次7天,全年共14天,转炉日历作业天数=339天。

脱碳转炉的公称容量为 $q(t)$,平均冶炼周期为 $T_{D[C]}(\min)$ 。设 ξ 为平均出钢量与转炉公称容量的比值,则转炉每炉的出钢量为:

$$Q = \xi \times q^{[3]}$$

定义转炉作业间隔时间为 $\Delta t(\min)$;精炼装置的处理周期为 $T_{refine}^{\min} \sim T_{refine}^{\max}(\min)$;精炼至钢包回转台吊运时间为 $T_{d-\alpha}^{\min} \sim T_{d-\alpha}^{\max}(\min)$;钢包回转台待位时间为 $T_{wait}^{\min} \sim T_{wait}^{\max}(\min)$;连铸机拉速为 $v(m/min)$;连铸机开浇准备时间为 $T_{pre}(\min)$;连铸坯密度 $\rho(t/m^3)$ 。

连铸单炉浇铸时间为:

$$T_{cont} = \left[\frac{Q}{nSW_{tp}} \right]$$

式中 n ——流数;

S ——连铸坯断面厚度;

W ——连铸坯断面宽度。

最大连浇炉数 N_{max} 与连铸浇铸周期、脱碳炉冶炼周期之间的关系为:

(1) 当连铸机浇铸时间大于脱碳炉冶炼周期,即 $T_{cont} > T_{D[C]}$,最大连浇炉数为:

$$N_{max} = \left\lfloor \frac{(T_{refine}^{\min} - T_{refine}^{\max}) + (T_{d-\alpha}^{\min} - T_{d-\alpha}^{\max}) + (T_{wait}^{\min} - T_{wait}^{\max})}{(T_{cont} - T_{D[C]})} \right\rfloor + 1;$$

[\lfloor]为向下取整函数,例如 $\lfloor 2.1 \rfloor = 2$ 。

(2) 当连铸机浇铸时间小于脱碳炉冶炼周期,即 $T_{cont} < T_{D[C]}$,最大连浇炉数为:

$$N_{max} = \left\lfloor \frac{(T_{refine}^{\min} - T_{refine}^{\max}) + (T_{d-\alpha}^{\min} - T_{d-\alpha}^{\max}) + (T_{wait}^{\min} - T_{wait}^{\max})}{(T_{D[C]} - T_{cont})} \right\rfloor + 1;$$

(3) 当连铸机浇铸时间等于脱碳炉冶炼周期,即 $T_{cont} = T_{D[C]}$,理论上可以无限连浇;但受铸机实际条件限制, N_{max} 只能取连铸机最大连浇炉数。

假设连铸机作业时,在同一个连浇次内均浇铸同种精炼处理方式的钢种,避免采取异种钢种混浇。此时:

(1) 连铸机一个连浇次开始至下一连浇次开始时间为 T_{LJ} :

$$T_{LJ} = N_{max} T_{cont} + T_{pre}$$

同理,转炉一个连续作业开始至下一连续作业开始时间也等于 T_{LJ} 。由此可以推导出各种不同精炼处理模式下的 T_{LJ} 。

RH模式下:

$$T_{LJ}^{RH} = N_{max}^{RH} T_{cont} + T_{pre}$$

其他模式下计算公式依此类推。

(2) 脱碳炉一个连浇次开始至下一连浇次开始时间 $T_{D[C]}^{\xi}$ 为:

$$T_{D[C]}^{\xi} = N_{max} T_{D[C]} + (N_{max} - 1) \Delta t$$

RH模式下:

$$T_{D[C]}^{RH} = N_{max}^{RH} T_{D[C]} + (N_{max}^{RH} - 1) \Delta t_{RH}$$

其他模式下计算公式依此类推。

(3) 不同模式下转炉年产量: $W_{year}(t)$ 为(经不同精炼模式处理的钢种占总产量的比例为 λ):

经RH处理的产量:

$$W_{year}^{RH} = W_{year} \lambda_{RH}$$

经CAS处理的产量:

$$W_{year}^{CAS} = W_{year} \lambda_{CAS}$$

经IR处理的产量:

$$W_{year}^{IR} = W_{year} \lambda_{IR}$$

其余方法依此类推。

(4) 完成年产量所需要的总时间 T_{year}^{total} 为:

$$T_{year}^{total} = \left(\frac{W_{year}^{RH}}{QN_{max}^{RH}} \right) T_{LJ}^{RH} + \left(\frac{W_{year}^{CAS}}{QN_{max}^{CAS}} \right) T_{LJ}^{CAS} + \left(\frac{W_{year}^{IR}}{QN_{max}^{IR}} \right) T_{LJ}^{IR} = \frac{W_{year}}{Q} \times \left(\frac{\lambda_{RH} T_{D[C]}^{RH}}{N_{max}^{RH}} + \frac{\lambda_{CAS} T_{D[C]}^{CAS}}{N_{max}^{CAS}} + \frac{\lambda_{IR} T_{D[C]}^{IR}}{N_{max}^{IR}} \right)$$

(5) 转炉作业总时间 $T_{year}^{D[C]}$ 为:

$$T_{year}^{D[C]} = \frac{W_{year}}{Q} \times \left(\frac{\lambda_{RH} T_{D[C]}^{RH}}{N_{max}^{RH}} + \frac{\lambda_{CAS} T_{D[C]}^{CAS}}{N_{max}^{CAS}} + \frac{\lambda_{IR} T_{D[C]}^{IR}}{N_{max}^{IR}} \right)$$

判断如果 $T_{year}^{total} > 339$ 天(日历作业天数),将无法完成任务,否则便可完成。

日历作业率为:

$$\eta_{日历} = \frac{T_{year}^{D[C]}}{339}$$

转炉有效作业率为:

$$\eta_{有效} = \frac{T_{year}^{D[C]}}{365}$$

4 运用模型对几种不同公称容量脱碳炉进行研究

现做如下基本假设:单条转炉—连铸机生产线年产量300万t钢水,钢水70%RH处理,30%CAS处理。精炼装置,RH处理周期为26~28min;CAS处理周期为18~22min;精炼至钢包回转台吊运时间为10~14min;钢包回转台待位时间为5~15min;连铸拉速为1.6m/min;断面为1.35m×0.23m;连铸坯密度为7.6t/m³。连铸浇铸准备时间 T_{pre} 为45min。

结合以上公式对几种模式进行具体研究。

4.1 300t转炉模式

转炉冶炼周期取42min,连铸平均浇铸时间取46min。

4.1.1 转炉冶炼炉次之间无间隔

在 RH 模式下:

$$N_{\text{max}}^{\text{RH}} = 5; T_{\text{RH}}^{\text{RH}} = 275 \text{ min}; T_{\text{RH}}^{\text{D}[C]-\text{RH}} = 210 \text{ min}$$

显然在这种模式下,连铸连浇炉数太低,造成铸机作业率低下。连浇炉数也是影响连铸机生产能力的关键因素,尤其是在平均连浇炉数较低时,连浇炉数增加,铸机的生产能力显著增加。但当连浇到达一定水平时,连浇炉数的进一步增加对生产能力的影响相对减弱,这是因为此时送引锭等辅助作业时间占作业时间的比例大大减少。

在 CAS 模式下:

$$N_{\text{max}}^{\text{CAS}} = 5; T_{\text{CAS}}^{\text{CAS}} = 270 \text{ min}; T_{\text{CAS}}^{\text{D}[C]-\text{CAS}} = 210 \text{ min}$$

$$T_{\text{year}}^{\text{total}} = \frac{W_{\text{year}}}{Q} \left(\frac{\lambda_{\text{RH}} T_{\text{RH}}^{\text{RH}}}{N_{\text{max}}^{\text{RH}}} + \frac{\lambda_{\text{CAS}} T_{\text{CAS}}^{\text{CAS}}}{N_{\text{max}}^{\text{CAS}}} \right) \\ = \frac{3000000}{300} \times \left(\frac{275}{5} \times 0.7 + \frac{270}{5} \times 0.3 \right) \\ = 547000 \text{ min} = 379.86 \text{ 天}$$

$T_{\text{year}}^{\text{total}} = 379.86 \text{ 天} > 339 \text{ 天}$; 不能完成年产 300 万 t 钢水的要求。有效作业时间完成产量 = $(339/379.86) \times 300 = 267.73 \text{ 万 t}$ 。

4.1.2 转炉冶炼炉次之间间隔 2 min

转炉冶炼结束,等待 2 min 开始下一炉冶炼。

在 RH 模式下:

$$N_{\text{max}}^{\text{RH}} = 9; T_{\text{RH}}^{\text{RH}} = 459 \text{ min}; T_{\text{RH}}^{\text{D}[C]-\text{RH}} = 394 \text{ min}$$

在 CAS 模式下:

$$N_{\text{max}}^{\text{CAS}} = 10; T_{\text{CAS}}^{\text{CAS}} = 505 \text{ min}; T_{\text{CAS}}^{\text{D}[C]-\text{CAS}} = 438 \text{ min}$$

$$T_{\text{year}}^{\text{total}} = \frac{W_{\text{year}}}{Q} \left(\frac{\lambda_{\text{RH}} T_{\text{RH}}^{\text{RH}}}{N_{\text{max}}^{\text{RH}}} + \frac{\lambda_{\text{CAS}} T_{\text{CAS}}^{\text{CAS}}}{N_{\text{max}}^{\text{CAS}}} \right) \\ = \frac{3000000}{300} \times \left(\frac{459}{9} \times 0.7 + \frac{505}{10} \times 0.3 \right) \\ = 508500 \text{ min} = 353.125 \text{ 天}$$

$T_{\text{year}}^{\text{total}} = 353.125 \text{ 天} > 339 \text{ 天}$; 不能完成年产 300 万 t 钢水的要求。有效作业时间完成产量 = $(339/353.125) \times 300 = 288 \text{ 万 t}$ 。

4.2 250 t 脱碳转炉模式(转炉次间有间隔)

在 RH 模式下:

$$N_{\text{max}}^{\text{RH}} = 8; T_{\text{RH}}^{\text{RH}} = 325 \text{ min}; T_{\text{RH}}^{\text{D}[C]-\text{RH}} = 261 \text{ min}$$

在 CAS 模式下:

$$N_{\text{max}}^{\text{CAS}} = 9; T_{\text{CAS}}^{\text{CAS}} = 360 \text{ min}; T_{\text{CAS}}^{\text{D}[C]-\text{CAS}} = 294 \text{ min}$$

$$T_{\text{year}}^{\text{total}} = \frac{W_{\text{year}}}{Q} \left(\frac{\lambda_{\text{RH}} T_{\text{RH}}^{\text{RH}}}{N_{\text{max}}^{\text{RH}}} + \frac{\lambda_{\text{CAS}} T_{\text{CAS}}^{\text{CAS}}}{N_{\text{max}}^{\text{CAS}}} \right) \\ = \frac{3000000}{250} \times \left(\frac{325}{8} \times 0.7 + \frac{360}{9} \times 0.3 \right) \\ = 485250 \text{ min} = 336.98 \text{ 天}$$

$T_{\text{year}}^{\text{total}} = 336.98 \text{ 天} < 339 \text{ 天}$; 能完成年产 300 万 t 钢水的要求。有效作业时间完成产量 = $(339/336.985) \times 300 = 301.8 \text{ 万 t}$ 。

转炉作业总时间为:

$$T_{\text{year}}^{\text{D}[C]} = \frac{W_{\text{year}}}{Q} \left(\frac{\lambda_{\text{RH}} T_{\text{RH}}^{\text{D}[C]-\text{RH}}}{N_{\text{max}}^{\text{RH}}} + \frac{\lambda_{\text{CAS}} T_{\text{CAS}}^{\text{D}[C]-\text{CAS}}}{N_{\text{max}}^{\text{CAS}}} \right) \\ = \frac{3000000}{250} \times \left(\frac{261}{8} \times 0.7 + \frac{294}{9} \times 0.3 \right) \\ = 391650 \text{ min} = 271.98 \text{ 天}$$

日历作业率为:

$$\eta_{\text{日历}} = \frac{T_{\text{year}}^{\text{D}[C]}}{T_{\text{year}}^{\text{total}}} = \frac{271.98}{339} \times 100\% = 80.3\%$$

转炉有效作业率为:

$$\eta_{\text{有效}} = \frac{T_{\text{year}}^{\text{D}[C]}}{T_{\text{year}}^{\text{total}}} = \frac{271.98}{365} \times 100\% = 74.52\%$$

4.3 230 t 脱碳转炉模式

在 RH 模式下:

$$N_{\text{max}}^{\text{RH}} = 8; T_{\text{RH}}^{\text{RH}} = 301 \text{ min}; T_{\text{RH}}^{\text{D}[C]-\text{RH}} = 240 \text{ min}$$

在 CAS 模式下:

$$N_{\text{max}}^{\text{CAS}} = 9; T_{\text{CAS}}^{\text{CAS}} = 333 \text{ min}; T_{\text{CAS}}^{\text{D}[C]-\text{CAS}} = 270 \text{ min}$$

$$T_{\text{year}}^{\text{total}} = \frac{W_{\text{year}}}{Q} \left(\frac{\lambda_{\text{RH}} T_{\text{RH}}^{\text{RH}}}{N_{\text{max}}^{\text{RH}}} + \frac{\lambda_{\text{CAS}} T_{\text{CAS}}^{\text{CAS}}}{N_{\text{max}}^{\text{CAS}}} \right) \\ = \frac{3000000}{230} \times \left(\frac{301}{8} \times 0.7 + \frac{333}{9} \times 0.3 \right) \\ = 488315.22 \text{ min} = 339.108 \text{ 天}$$

$T_{\text{year}}^{\text{total}} = 339.108 \text{ 天} > 339 \text{ 天}$; 不能完成年产 300 万 t 钢水的要求。有效作业时间完成产量 = $(339/339.108) \times 300 = 299.9 \text{ 万 t}$ 。

4.4 计算结果对比

同理按照以上公式对 200 t、210 t、220 t、240 t 的脱碳转炉计算,假设连浇超过 10 炉铸机均进行停机操作,因此最大连浇炉数全按 10 炉计算。并做对比,结果如表 3 所示。

表 3 不同公称容量转炉作业率对比

| 转炉容量/t | 连浇炉数 | | 完成产量 需要天数 | 有效时间完成 产量/万 t | 能否完成 产量 | 日历作 业率 | 有效作 业率 |
|------------------|-------|--------|--------------|------------------|------------|-----------|-----------|
| | RH 模式 | CAS 模式 | | | | | |
| 宝钢 300(不间断) | 5 | 5 | 381.95 | 266.27 | 否 | | |
| 宝钢 300(间隔 2 min) | 9 | 10 | 353.125 | 288 | 否 | | |
| 200 | 10 | 10 | 348.308 | 291.983 | 否 | | |

续表 3

| 转炉容量/t | 连 浇 炉 数 | | 完成产量 需要天数 | 有效时间完成 产量/万 t | 能否完成 产量 | 日历作 业率 | 有效作 业率 |
|---------------|---------|--------|--------------|------------------|------------|-----------|-----------|
| | RH 模式 | CAS 模式 | | | | | |
| 210 | 10 | 10 | 342.262 | 297.14 | 否 | | |
| 220 | 10 | 10 | 336.18 | 302.5 | 能 | 83.81% | 77.9% |
| 230 | 8 | 9 | 339.108 | 299.9 | 否 | | |
| 240(间隔 2 min) | 8 | 9 | 342.34 | 297.07 | 否 | | |
| 250(间隔 3 min) | 8 | 9 | 336.98 | 301.8 | 能 | 80.3% | 74.52% |

5 结论

(1) 所建模型能够很好的验证长材和板材转炉炼钢厂完成规定产量所需要的天数和作业率。

(2) 宝钢现有生产模式无法完成 300 万 t/a 钢水的任务。

(3) 220 t、250 t 脱碳炉均能完成 300 万 t/a 的任务。

(4) 对于单座年产 300 万 t 钢水的脱碳炉而言,选择 250 t 的脱碳炉高效、经济。

参考文献

- 1 殷瑞钰. 冶金流程工程学. 北京:冶金工业出版社,2004
- 2 邱剑. 钢铁制造流程高炉—转炉界面物流技术的研究:[博士论文]. 北京:北京科技大学,2004
- 3 邱剑,田乃媛,刘茂林,等. 宝钢制造业流程铁钢界面物流参数的解析. 北京科技大学学报,2004,26(2):197~201

中厚板加热炉生产能力的解析

张志宏¹ 刘 青¹ 赖朝彬²

(1 北京科技大学 2 新余钢铁公司)

摘 要: 讨论了连铸与连轧的一体化生产控制与管理中的加热炉缓冲时间和缓冲能力,利用加热炉的有效缓冲,实现了中板铸坯的热送热装效率的提高,保证了一定时间内生产流程的连续生产,提高了轧制稳定性,为生产的高效运行提供了依据。

关键词: 加热炉 缓冲 热送热装 中厚板 时间节奏 生产能力

The Productive Capacity Analysis of Medium and Heavy Plate in Reheating Furnace

Zhang Zhihong¹ Liu Qing¹ Lai Chaobin²

(1 University of Science and Technology Beijing 2 Xinyu Iron and Steel Co., Ltd.)

Abstract: In this paper, the buffer time and capacity of reheating furnace about the integrated management of continuous casting and hot rolling were discussed. Based on using of the effective buffer of reheating furnace, the improvement of HCR efficiency in medium slab was accomplished. Therefore, the continuous production in some time was ensured, the stability of rolling was enhanced, which provided academic basis for high efficiency operation of CC-HCR.

Keywords: reheating furnace buffer HCR medium and heavy plate time rhythm productive capacity

1 引言

随着钢铁企业连铸—热轧一体化生产节奏的加快,产量得到了很大提高。为了进一步提高产能,由局部产能最大实现全流程的产能最大,就需要对工序产能进行分析以找到生产流程的瓶颈环节,最终达到挖掘生产潜能、提高热送率以及均衡、稳定生产^[1]的目的。本文针对新余钢铁公司中板厂加热炉的缓冲时间和缓冲能力进行了解析。

2 加热炉分析

新钢中板厂3座并排的加热炉均为三段连续推钢式加热炉,采用焦炉、高炉混合煤气作为原料,双排布料方式。加热炉的基本参数及热工制度如表1和表2所示。

表1 加热炉的基本参数

| 加 热 炉 | 炉膛尺寸/mm×mm | 设计能力/t·h ⁻¹ |
|-------|------------|------------------------|
| 1号炉 | 27178×3944 | 45 |
| 2号炉 | 26740×4640 | 60 |
| 3号炉 | 27178×4640 | 80 |

表2 加热炉热工制度

| 技术参数 | 预热温度/℃ | 加热温度/℃ | 均热温度/℃ | 加热速度/mm·min ⁻¹ |
|-----------------------|--------|-----------|-----------|---------------------------|
| 钢 种 | | | | |
| 碳素结构钢:Q215、Q235、Q255; | | | | |
| 低合金钢:Q345A/B/C;船板 A/B | ≥650 | 1250~1330 | 1250~1300 | 0.70~1.00 |

由于中板轧机与炼钢厂1号板坯连铸机生产能力的不平衡,中板厂加热炉需要插入其他厂的坯料或者部分外购坯料。因此坯料规格与装炉温度有很大差异,加热炉的加热时间也有所不同,各种规格坯料加热时间如表3所示。

表3 加热时间统计

| 规格/mm×mm | 180×1050 | 210×1400 | 混装 |
|----------|----------|----------|-------|
| 加热时间/min | 175 | 161 | 166.8 |

2.1 加热炉的缓冲时间

缓冲时间是指在轧机或后道工序出现故障时,轧机停机而连铸继续浇铸的最长时间。图1列出了加热炉缓冲时间与缓冲能力的关系,根据现场监测,实际生产中,加热炉内有7~8块坯料,利用已知的炉子长度、

坯料长度及拉速可确定缓冲时间。1号、2号、3号加热炉平均1 min进一块坯料,1 h内3座加热炉可加热50~60块板坯,取平均值为55块。如果坯料全部为炼钢厂1号连铸机铸坯,二次切割后规格为210 mm×1400 mm×1710 mm,每块坯料单重为3.92 t,则加热炉1 h产量为 $P_{1h}=55 \times 3.92=215.6(t/h)$ 。连铸机1 h最大产能平均为110.53/0.7916=139.63 t,即二次切割坯料35块,与加热炉小时加热块数相差27块。为此,需要插入一钢厂规格为180 mm×1050 mm×1650 mm的冷坯料20块,重量为 $20 \times 0.18 \times 1.05 \times 1.65 \times 7.8=48.65 t$ 。因此,加热炉最大热装比为 $139.3/(139.63+48.65) \times 100\%=74.16\%$ 。由图1可以看出,只要空余15块坯位,就可以在板坯连铸机拉速保持在1.20 m/min不减速的缓冲时间30 min,可以完成换辊操作。当出现故障时,还可采用降低拉速来增加缓冲时间,可以根据后道工序的生产需要而安排加热炉的人炉节奏。加热炉生产能力与出炉节奏的关系如图2所示。

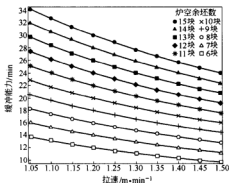


图1 加热炉缓冲时间与缓冲能力的关系

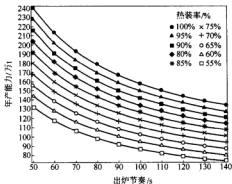


图2 加热炉生产能力与出炉节奏的关系图

2.2 加热炉缓冲能力^[2]

推钢式连续加热炉对连铸坯的缓冲能力主要取决

于连铸机拉速、辊道输送速度、加热炉容量和轧制节奏等工艺参数。现场的中板连铸机拉速范围为1.0~1.3 m/min,一般取1.25 m/min,定尺8 m在线切割成3块,连铸拉速越慢,则加热炉相对缓冲能力越大;轧制速度越快,缓冲能力越大;加热炉总的容纳能力越大,缓冲能力越大。对加热炉缓冲能力分析如下。

加热炉的缓冲能力可以用加热炉内坯料库存量来表示,当加热炉内坯料库存量小于加热炉最大容纳量时,即连铸机仍可连续生产;当加热炉内坯料库存量达到加热炉最大容纳能力时,加热炉内坯料堆积,此时加热炉不能够再装料,连铸坯需下线堆放或连铸机停止运行。

通过加热炉能力分析和计算,加热炉平均小时产量为158.09 t,平均加热时间为166.8 min。由于计算方法的差异,而与实际生产有一定的误差,按照实际生产中的出坯速度1~1.5 min/块,出坯量可达到160~200 t/h。

在研究中,假设连铸机拉速、加热炉坯装及出坯速度一定,以加热炉坯料库存量为纵轴,以时间为横轴,作加热炉库存量—时间关系图,如图3所示^[3]。

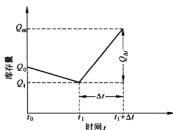


图3 加热炉库存量曲线

设初始时刻 t_0 加热炉初始库存量为 Q_0 ,轧机停机时刻 t_1 的库存量为 Q_1 ,加热炉满载时刻 $t_1+\Delta t$ 库存量为 Q_m ,从 t_1 时刻到 $t_1+\Delta t$ 时刻轧机停机,加热炉不出坯,库存量增量为 Q_{Δ} 。因此,在坯料入炉速度一定时,加热炉在轧机停机这段时间最大缓冲能力即为 Q_{Δ} ,最长缓冲时间为 Δt 。

2.3 板坯的热送热装

由表4的统计数据可以看出,板坯的热送热装率还有进一步提高的余地,为了达到70%的热送热装率就需要合理安排生产。检修时间和换辊操作要做到前后工序的协调一致才能发挥出热装的最好效果;同时,也便于生产部门安排热轧工序的热送板坯计划。提高板坯入炉温度以便进一步提高产能。

表4 2004年7~10月板坯热装比统计表

| 月 份 | 7 | 8 | 9 | 10 | 总 计 |
|-------|--------|--------|--------|-------|--------|
| 热送量/t | 64873 | 74641 | 65940 | 55469 | 260923 |
| 装入量/t | 112257 | 114466 | 109434 | 94588 | 430745 |
| 热装比/% | 57.79 | 65.21 | 60.26 | 58.64 | 60.57 |

3 结论

加热炉的缓冲能力与炉型、连铸机以及轧机设备工作状态有关,很难由一个具体的缓冲时间来表示。通过图形化分析可以很直观地找出适当的缓冲时间满

足轧机的换辊和其他检修需要,使得加热炉的利用率和板坯热送热装率进一步提高,保证了连铸—热轧生产的稳定性和均衡性。

参 考 文 献

- 1 王岑,魏钢城,宋平,等. 热轧厂热送热装生产管理及工艺技术. 武钢技术,2002,40(5):10~16
- 2 王宝. 新钢炼钢—中板厂物流衔接的解析:[学位论文]. 北京:北京科技大学冶金学院,2005:38
- 3 何志林,李苏剑. 面向实时物流作业的板坯库管理系统. 物流技术与应用,2004,(8):24~25

超细及纳米硬质合金中碳含量的变化 及对组织性能的影响[●]

张梅琳 朱世根 朱守星

上海东华大学(原中国纺织大学)机械工程学院

摘 要:对于硬质合金而言,碳含量对合金的组织性能有重要影响。本文介绍了制备超细及纳米硬质合金时,影响碳含量变化的因素,包括粉末的制备工艺、烧结工艺、钴含量以及抑制剂和成形剂等。综述了碳含量变化对组织性能的影响,其中碳含量过高会出现石墨相,过低会出现脱碳相,碳含量过高或过低都会降低合金的力学性能。

关键词:硬质合金 碳含量 钴含量 烧结

Carbon Content Change and Its Influence on Structure and Properties of Ultrafine and Nano-Cemented Carbide

Zhang Meilin Zhu Shigeng Zhu Shouxing

(College of Mechanical Engineering, Donghua University, Shanghai)

Abstract: Carbon content is an important influence on structure and properties of cemented carbide. In this paper the factors influencing on carbon content are introduced including processing and consolidation technology of powder, cobalt content, the kind and content of inhibitor and so on. The influence of carbon content on structure and properties of the ultrafine and nano-cemented carbide are summarized. When carbon content is more than normal content, graphite phase can separate out, whereas η phase can appear. Properties of cemented carbide are decreased unless Carbon content varies in double phase.

Keywords: cemented carbide carbon content cobalt content sintering

1 引言

超细硬质合金因特有的高硬度、高强度的“双高”力学性能特性^[1-3],在硬质合金领域引起很大关注,并在计算机现代微电子信息作业、交通行业中被广泛利用做高强度、高硬度的计算机打印针、微型钻和微型加工工具^[4]。

要制备综合性能良好的硬质合金,在制备中必须解决两个问题:一是必须抑制 WC 晶粒在烧结中的长大,以获得超细及纳米 WC 晶粒的合金;二是必须得到正常的合金组织。在烧结过程中,碳含量影响硬质合金的烧结温度和烧结过程中的液相量^[5],所以碳含量对硬质合金烧结中 WC 晶粒的长大起着举足轻重的作用。研究表明,碳含量对合金的相组成和性能有极大的影响^[6-9]。在正常组织范围内碳含量的变化应小于 0.5,碳含量过低会出现脱碳的 η 相,碳含量过高会出现石墨相,无论是石墨相还是 η 相都会破坏合金的性能。能否得到正常的组织,碳含量是决定性因素。所

以,进一步了解纳米硬质合金制备中,碳含量的变化以及碳含量对组织、性能的影响,对进一步控制碳含量,提高合金的性能具有一定的指导意义。本文主要探讨高能球磨以及烧结合成纳米硬质合金过程中,碳含量的变化以及对组织和性能的影响。

2 碳含量的变化及其影响因素

硬质合金正常两相区碳含量的波动范围很窄,而且合金的 Co 含量越低,两相区就越窄^[10]。例如在 WC-10%Co 中,要想得到理想的 WC-Co 两相合金,碳含量要非常严格的控制在 5.4%~5.53% 之间(图 1)^[7,11,12]。碳含量在两相区内,烧结后会得到性能良好的正常的两相组织 WC 相和 γ 相;当碳含量在两相区之外,合金就会引起脱碳或者渗碳,引起碳量波动,而且即使 WC 总碳量满足一定条件下最佳总碳值,烧结工艺也相同,原材料的碳分布不均匀,烧结过程中石墨舟皿、石墨发热体局部不均匀碳气氛,都会造成碳含量的轻微波动。从工艺上讲,引起硬质合金脱碳或渗

● 上海市科委基金资助项目(No. 05nm05031)。

碳的因素很多,特别是对于超硬硬质合金,原材料的氧化、抑制剂、脱蜡时间和温度、气氛的选择和纯度、钎含量等^[11~15]都会影响合金的碳含量。例如脱蜡时间越短、温度越低,压坯中的蜡来不及除掉,会使碳原子残留在坯料中,在进一步的烧结过程中,多余的碳就会以石墨状态析出,引起渗碳,降低合金的强度。

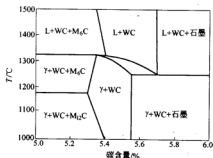


图1 WC-10%Co合金的相图

2.1 烧结气氛和烧结压力对纳米硬质合金碳含量的影响

硬质合金烧结时烧结气氛主要有3个作用^[16]: (1)排除有害杂质,这些杂质主要是吸附在原料及毛坯表面的气体、氧化物薄膜等,特别是 O_2 、 H_2O 、 N_2 、 H_2 等必须排除;(2)防止或减少周围环境对烧结产品的有害反应,如氧化、脱碳等;(3)控制合金的碳含量。硬质合金烧结需要在一个高纯度的气氛,以防止氧化和控制碳量。烧结气氛及其压力对合金碳含量有重要影响,一般当烧结气氛、烧结温度一定时,烧结气氛压力越高,从烧结温度降低到室温的时间越长,从舟皿和发热体中吸收的碳越多,反之,则吸收碳越少。文献^[17]在开始烧结保温时,分别以5 kPa和10 kPa的压力通过 Ar 气、 CO 和 CH_4 ,然后降温1000℃开始冷却,研究发现 $WC-(W,Ti)-(Ta,Nb)C-Co$ 合金在 Ar_2 、 CO 、甲烷气氛下,碳含量依次增加,而且随烧结气氛压力、温度的增加,气氛分解越充分,合金中吸收的碳就越多。所以烧结气氛、温度及其压力等都会引起碳量的波动。为了制备性能较好的制品,硬质合金的烧结方式一般采用真空烧结,有时也采用低压热等静压。与氢气烧结相比,真空烧结气氛纯度高,使各种气-固相间的增氧、脱碳作用大大减少,这就减少了引起烧结体碳量波动的因素,而且文献^[13]指出,真空烧结硬质合金时,脱碳相的生产量与烧结体中的含氧量成正比。

2.2 超细粉末制备方法对硬质合金碳含量的影响

碳的不平衡转变,通常是由于烧结条件或者原始粉末自身的原因而造成的,而粉末的制备方式会影响

合金烧结的原始粉末。超细及纳米粉末制备过程中的纳米化是超细WC-Co复合粉体烧结中碳含量变化的原因之一。在高能球磨中虽然采用氮气、氢气的保护,也会在粉末的处理和存放过程中,很容易吸附并储存氧,这些氧与高能球磨制备的纳米粉末的鲜活表面的接触,由于随球磨时间的增加,粉末的粒度逐渐降低,粉末的比表面积逐渐增加,使得吸附作用加强,导致粉末中氧的含量较高,会使碳与氧反应生成 CO 、 CO_2 ^[12,18],消耗了粉末中碳的含量,引起碳的脱除现象,这种原因产生的脱碳现象比较少。其次,高能球磨制备纳米粉末是利用机械驱动力使粉末在晶格畸变过程中达到粉碎细化、纳米复合,所制备的超细粉末中含有大量的晶格缺陷和较大的应变能。另外,表面和界面效应以及尺寸效应会产生比普通粉末更高的化学活性,缺陷能和化学能的提高可能会加快烧结中WC粉末内的C向外扩散或者氧向内扩散的速度,加速了烧结过程中碳的变化。文献^[11]试验发现,高能球磨制备的纳米WC-10%Co在真空烧结时有脱碳相 Co_3W_3C 、 $Co_3W_5C_4$ 、 W_2C 等相生成,而普通的WC-10%Co和WC在相同的条件下烧结未出现明显的脱碳相。

一般认为,普通的WC-Co硬质合金烧结过程中出现的脱碳相是在高于共晶温度部分WC被液相Co溶解,W原子和C原子在液相中达到平衡,氧的存在可以消耗液相Co中的C原子,导致液相中的W和C不能达到平衡,冷却后从Co中析出的W原子和C原子不能形成化学计量平衡的WC,所以就形成了三元脱碳相^[8]。文献^[19]发现表面纳米化的纯铁的渗碳温度可以降低约200℃。文献^[11]对球磨92 h的WC-10%Co复合超细粉末(共晶温度为1320℃)在1000℃烧结,发现有许多较小的多边形颗粒,呈零星分布状态的空洞和疏松组织,通过X射线衍射分析,这些相主要为 $Co_3W_5C_4$ 、 Co_3W_3C 、 W_2C 和 W_2C 脱碳相,看来纳米WC-Co的脱碳现象可能比普通粉末温度更低、更容易。文献^[13]也发现脱碳相的生成与粉末的制备方法以及颗粒的尺寸有很大关系,在烧结温度、烧结时间相同的条件下,不同球磨时间球磨的粉末烧结产生了 $Co_3W_5C_4$ 、 Co_3W_3C 、 W_2C 和W等脱碳相。

2.3 Co含量对WC-Co粉末脱碳现象的影响

为了使硬质合金具有最佳的使用性能,合金应当为WC+γ相的两相组织,正常两相区富碳上限与碳化钨中理论富碳量6.12%重合,而下限则取决于合金的Co含量: $\%C = 6.125 - 0.0735 \times \%Co(重量)$ ^[19,20],钨钴合金二相区宽度和Co含量的关系如图2所示。

看来要想得到纳米级、性能好的硬质合金,Co的含量对碳含量具有重要影响。刘寿荣^[21,22]认为在碳含量和WC晶粒度相同的情况下,WC-Co合金钴配置

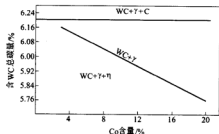


图2 钨钴合金二相区宽度和Co含量的关系

量增加可导致脱碳相晶粒粗化、分布集中,即随钴含量增加,有利于脱碳现象的发生。而 Rangaswamy 曾经报道 Co 的参与使 WC 的脱碳趋势减少,他认为这是由于 WC 易于溶于液相 Co,而 W_2C 不易溶于 Co,这样溶于 Co 的 WC 降低了分解的趋势^[23]。文献[11]研究发现,添加少量(3%和6%)的 Co 的 WC-Co 粉末使脱碳严重,但较多的 Co(10%和14%)则减弱了脱碳现象。这可能由以下原因引起的:一方面由于 Co 的加入会与纯 W 相以及 W_2C 与 Co 反应形成脱碳相 CoW_3C 、 CoW_9C_4 ,这样就促进了下列反应的进行: $2WC \rightarrow W_2C + C$ 、 $W_2C + 1/2O_2 \rightarrow W_2(C, O)$ 、 $W_2(C, O) \rightarrow 2W + CO$ ^[24],但当 Co 的含量提高之后,由于 Co 韧性相影响 WC-Co 粉末的粒度,使晶粒尺寸增加,粉末的比表面积下降,氧吸附量减少,从而抑制了脱碳反应的进行;高能球磨使 Co 形成的纳米结构有可能使非常细小的纳米颗粒在较低的温度内发生熔化,WC 溶于液相 Co,从另一方面也抑制了脱碳现象的发生。可能从这几方面的综合作用造成了添加少量的 Co 会造成严重脱碳,而继续增加 Co 含量会使脱碳减弱,这可能是对刘寿荣和 Rangaswamy 得出矛盾结果的很好诠释。WC 及 Co 粉末纳米化后形成的高缺陷密度,造成 WC 粉末内的 C 向外扩散或者氧向内扩散速度更快,比普通的粉末更容易脱碳。但是由于硬质合金中相的形成机理还不是很清楚,所以 Co 含量对脱碳现象的影响还有待进一步的探究。

2.4 稀土和成形剂对合金中碳的影响

稀土和成形剂在硬质合金中虽然含量很少,但在合金中起着重要的作用,并对碳量有一定的影响。一般稀土的添加会降低 Co 出现液相的温度,即在实际的烧结温度下,比普通硬质合金烧结中碳的扩散和与氧的结合速度更快,所以稀土可以减少合金中的游离碳,因而液相将相对减少,相应地减少了 WC 溶解—析出过程,抑制了晶粒的长大。文献[25]对 Z25 合金同时配制足够的碳使之烧结后渗碳,配制含不同稀土添加量的 Z25 合金,在相同的条件下获得试样,发现本该

渗碳的合金由于添加稀土变成少渗碳或不渗碳。硬质合金制备时往纳米粉末中添加的有机聚合物,不仅仅起到成形剂的作用,它还是一种防氧化保护剂,若成形剂选择不当,粉末颗粒表面将严重增氧,造成后期烧结过程中的严重脱碳,使得合金中碳含量的控制变得更加困难,并造成纳米硬质合金的性能产生很大波动,所以成形剂的选择对合金中的碳含量产生很大的影响。文献[26]在研究纳米 WC-10%Co 硬质合金中发现,在相同的制备工艺下,选择不同成形剂会造成最终烧结体碳含量有较大的波动(见图3),烧结体总碳含量在 5.28%~5.72% (质量分数)之间变化,其中 1 号、2 号、3 号、4 号为选用不同种类成形剂制备的 WC-10%Co 超细硬质合金。

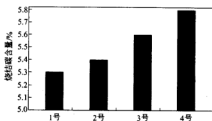


图3 成形剂对烧结样品碳含量的影响

3 碳含量对超细硬质合金组织、性能的影响

3.1 碳含量对合金显微组织的影响

在制备超细硬质合金时,由于 WC 粉末颗粒细、活性高,在烧结中很容易发生 WC 颗粒长大,并且粉末越细,合金的组织越难以控制,而且要制备综合性能好的超细硬质合金,除要抑制 WC 晶粒长大外,还必须获得正常的合金组织,即 WC+ γ 相,其中 γ 相是 W、C 与 Co 组成的固溶体,为 WC-Co 合金的黏结相,对合金的强度和韧性起着关键作用。研究表明,碳含量对硬质合金的组织 and 性能有极大的影响^[8,9,11,15]。碳含量过高会导致烧结中 WC 晶粒严重长大,因为当碳含量超过理论含量后,多余的游离碳会在低于共晶点的温度下,与 WC 和 γ 相产生三元共熔反应,结果导致硬质合金烧结液相点的降低,并且液相量随碳含量的增加而增加,所以在实际的烧结温度下增加了液相量并延长了液相保持时间。根据 WC 晶粒长大的溶解—析出机理,WC 的晶粒长大是由小粒子的 WC 在液相中溶解,然后在大粒子的 WC 上析出而引起的。显然 WC 的长大趋势与液相量和液相保持时间有关,WC 的溶解析出量越多,WC 晶粒越容易长大。所以纳米硬质合金在实际的烧结温度下,比普通硬质合金更容易引起晶粒长大,可见要获得细的 WC 晶粒,更要严格控制碳的

含量。碳含量除对合金的 WC 的晶粒度有影响外,对相组成也有很大影响。合金中碳含量不足时,合金相组织为 WC+ γ + η 三相状态;当合金含碳量偏高时,合金组织为 WC+ γ +C 三相状态。

3.2 碳含量对力学性能的影响

对于纳米硬质合金,由于其尺寸小、比表面积大、受烧结气氛的影响大,要把合金成分精确控制在两相区范围内非常困难。即使在正常两相区范围内,随碳含量的不同,相成分也不同,因而合金的性能也会有差异。当合金中碳含量不足时,合金中出现脱碳 η 相,这种相性脆,使合金强度明显下降;当合金含碳量偏高时,合金中出现石墨相,合金中的石墨可近似地看成孔隙,降低了合金的硬度和强度,但其危害性比 η 相小,因此在控制合金含碳量时,宁可稍微偏高,允许微量石墨存在,也不允许出现脱碳 η 相^[27]。由于合金中碳含量会影响到 W 在 Co 中的固溶度,碳含量越高 W 在 Co 中的固溶度降低,黏结相中的 W 含量降低会提高黏结相的塑性,从而增加了硬质合金的抗弯强度。另一方面碳含量增加,液相烧结中的液相量和液相保持时间增加,导致 WC 晶粒长大,结果会降低合金的强度和硬度。对低钴含量合金而言,抗弯强度的最大峰值出现在(WC+ γ)与(WC+ γ +C)的交界处^[28]。在合金组织正常范围内, C 含量(WC)增加,黏结相 Co 中的 WC 含量就会增加,合金的抗弯强度也会随着碳含量的增加而增加。所以碳含量超过或少于合金正常组织所需要的碳含量,都会降低合金的力学性能。

4 讨论

生产和试验中都发现,在硬质合金烧结中都存在碳含量的变化,主要是脱碳现象,而且碳含量的变化对硬质合金的组织 and 性能产生很大影响。这方面的研究对于合理控制碳含量,制备综合性能良好的硬质合金具有重要意义。但是由于合金中相的变化机理还不是很清楚,而且碳含量对力学性能的影响讨论的还较少,碳含量在硬质合金中的变化规律、相变机理、碳含量对合金力学性能的影响,还有待进一步的研究和分析。

参考文献

- 1 郭芳芳.“双”超细合金的研制,硬质合金,1998,15(4):217
- 2 刘舜尧,张春友.纳米硬质合金的开发与应用.矿业工程,2000,20(1):70-72
- 3 Arata P. Solid or liquid phase sintering of nanocrystalline WC/Co hardmetal. Nanostructured Materials, 1998, 10(2): 245-248
- 4 张玉华,张纪生.超细硬质合金研究综述.粉末冶金技术,1995,13(3):216
- 5 Leideman M, Bostein O, Rose A. Sintering, microstructure and properties of sub-micrometer cemented carbides. Powder Metallurgy, 1997, 40(3): 219
- 6 株洲硬质合金厂.硬质合金的生产.1994:251-252(内部资料)
- 7 林信平,曹顺华,李炯义.纳米硬质合金中碳的影响及其控制.硬质合金,2004,21(2):111-115
- 8 黄培云.粉末冶金原理.北京:冶金工业出版社,1997:42
- 9 钱开友,王兴庆,何宝山,等.碳含量对硬质合金组织和性能的影响.上海大学学报,2002,8(5):433-436
- 10 高建祥,祝宝军,李晓明.WC-Co 硬质合金注射成形制品的碳含量控制.硬质合金,2002,19(1):18-22
- 11 张凤林.高能球磨法制备的纳米复合 WC-Co 及其烧结体的结构与性能.[博士学位论文].上海:华南理工大学,2003
- 12 Allibert C H. Sintering features of cemented carbides WC-Co processed from fine powders [J]. International Journal of Refractory Metals and Hard Materials, 2001, 19:53-56
- 13 刘永福.硬质合金的烧结气氛及其控制.硬质合金,1996,13(3):176-179
- 14 纳米 WC-10%Co 硬质合金刀具材料烧结技术研究:[硕士学位论文].广西大学硕士学位论文
- 15 曹嘉新,王兴庆.硬质合金生产工艺对其性能和组织的影响.铸造工程.造型材料,2001,(2):39-40
- 16 刘永福.硬质合金的烧结气氛.四川有色金属,1993,(2):35-38
- 17 王社权,尹飞.烧结气氛对合金性能的影响.硬质合金,2003,20(1):7-11
- 18 Tong W P, Tao N R, Wang Z B, Lu J, Lu K. Nitriding iron at lower temperature. Science, 2003, 299: 686-688
- 19 肖仲文,杨慧敏,白佳生.硬质合金气氛烧结过程中碳含量调整.2003,20(4):204-207
- 20 Hasa-Olef Andren. Microstructure of cemented carbides. Materials and Design, 2001, 22: 491-498
- 21 刘寿荣.WC-Co 硬质合金中的 η 相.硬质合金,1997,14(4):198-203
- 22 刘寿荣,宋俊亭,郝建明,等.WC-Co 硬质合金的相转变.硬质合金,2001,16(3)
- 23 Rangswamy S, Herman H. In: Ed. Eaton NF. Advance in Thermal Spray. 11th International Thermal Spray conference, Monterrea, 8-12 September, 1986, perimon, Oxford, 1986: 101
- 24 熊雄,羊建高,张静静,等.稀土对硬质合金中 WC 晶粒度和碳的影响.硬质合金,1994,11(3):134-137
- 25 Grimberg I, Soifer K, Bouaif B, et al. Tungsten carbide coatings deposited by high-velocity oxy-fuel spraying on a metal polymeric substrate. Surface and Coatings Technology, 1997, 90: 82-90
- 26 林信平,曹顺华,李炯义.纳米硬质合金用成形剂设计的探讨.中国钨业,2003,18(6):34-37
- 27 王国栋.硬质合金生产原理.北京:冶金工业出版社,1988:212-322
- 28 刘寿荣.WC-Co 硬质合金的强度.硬质合金,2002,10(3)

用氧气直接氧化锰的水解物制备化学二氧化锰

邹兴 侯丽娟 邹洁娟

(北京科技大学)

摘 要:研究了用氧气直接氧化锰的水解物制备化学二氧化锰的新方法,研究了各种因素对氧化速度的影响。在催化剂 R 存在和优化条件下,获得了视密度为 $1.7 \sim 1.8 \text{ g/m}^3$ 、二氧化锰含量大于 75% 的初级二氧化锰。

关键词:化学二氧化锰 氢氧化锰 直接氧化

Preparation of Chemical Manganese Dioxide by Direct Oxidation of Manganese Hydroxide with Oxygen

Zou Xing Hou Lijuan Zou Jiejiang

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: A new method in which chemical manganese dioxide was prepared by direct oxidation of manganese hydroxide with oxygen was investigated. The experiments on effects of some factors on oxidation rate of manganese hydroxide was done. Original chemical manganese dioxide with apparent density of $1.7 \sim 1.8 \text{ g/m}^3$ and manganese dioxide of more than 75% was obtained on the conditions of optimization and catalyst R presence.

Keywords: chemical manganese dioxide manganese hydroxide direct oxidation

1 引言

化学二氧化锰被广泛用作原电池的正极材料,产地主要分布在欧洲、美国、日本等地。我国几十年来几上几下,一直没有工业化生产,主要原因是生产技术不过关,目前我国化学二氧化锰主要依靠进口。化学二氧化锰的主要制备方法有还原法^[1,2]、直接氧化法^[3-12]和热分解法^[13-16]等。还原法是用 H_2O_2 、盐酸或四硼酸钠等作还原剂直接还原高锰酸盐制得活性二氧化锰。热分解法有碳酸锰热分解法和硝酸锰热分解法等,著名的 Erachem Europe 公司(原比利时 Sedema 公司)是全世界生产化学二氧化锰最大的公司,采用的方法就是碳酸锰热解法。直接氧化法有硫酸锰溶液直接氧化法和氢氧化锰直接氧化法。硫酸锰溶液直接氧化法是用氯气、双氧水、高锰酸盐、过硫酸铵、次氯酸或其盐、氯酸盐等作氧化剂直接将硫酸锰溶液中的二价锰氧化为二氧化锰;氢氧化锰直接氧化法有是用空气或氧气直接将碱性介质中的氢氧化锰氧化为一种中间产物,然后再用强氧化剂经深度氧化或加酸处理可制得二氧化锰,有的是用强氧化剂氯气、锰酸盐等将氢氧化锰氧化为二氧化锰。各种制备方法中技术最成熟的方法是碳酸盐热解法,它是目前国外生产化学二氧化锰的主要方法。国内从事化学二氧化锰的研究已经

几十年,虽然取得了不少成果,但质量指标很不稳定,其中最不稳定的是化学二氧化锰的视密度,视密度是化学二氧化锰的一个十分重要的指标,视密度高则电池的电容量大。目前国外化学二氧化锰的视密度达 $1.7 \sim 1.8 \text{ g/m}^3$,而我国化学二氧化锰视密度的现有水平是 $1.5 \sim 1.6 \text{ g/m}^3$,且很不稳定。采用碳酸锰热解制备高视密度化学二氧化锰涉及一系列关键技术,其中包括重质碳酸锰的制备技术、碳酸锰的热解技术、初级化学二氧化锰重质化技术等。碳酸锰热解后为初级二氧化锰,其中大部分分解为二氧化锰,二氧化锰含量大于 75%^[17],剩余部分为一氧化锰、三氧化二锰、碳酸锰等。碳酸锰分解过程中因有大量二氧化碳气体产生,结果只能生产出有大量空隙结构的初级二氧化锰产物,该初级产物的视密度一般小于 1.5 g/m^3 。另外,含少量碳酸锰的初级二氧化锰在重质化加酸过程中因生成的二氧化碳气体对原始颗粒有冲击粉碎作用,使重质化过程也因难重重。本文用空气或氧气作氧化剂在催化剂存在下将氢氧化锰直接氧化为初级二氧化锰,简化了工艺,降低了成本。该初级二氧化锰制备过程中因只吸收氯气没有气体放出,所以可以获得高视密度的初级二氧化锰。又因为该初级化学二氧化锰因不含碳酸锰,在重质化加酸过程中也因没有气体生产能始终保持二氧化锰原始颗粒的完整性,所以能增加视

密度。该法在国内外还未见有研究的报道。

2 实验部分

实验所用试剂有:

(1) 硫酸锰溶液, 含锰 60 g/L, 自制。

(2) 26% 氨水, 催化剂 R, 为分析纯试剂。

实验设备为带搅拌电加热管式焙烧炉, 自制。

实验方法如下: 取 1000 mL 硫酸锰溶液于反应器中, 加理论量 1.2 倍氨水, 过滤, 洗涤。将滤饼转入反应器中, 加入适量的水, 加入 50 mL 氨水, 加热至 90℃, 保温, 并搅拌 40 min, 过滤, 洗涤。滤饼烘干, 干滤饼转入氧化焙烧炉中, 加催化剂 R, 加热至 250 ~ 350℃, 鼓空气或氧气, 不断搅拌。

3 结果与讨论

3.1 锰不同水解产物形态的氧化

在硫酸锰溶液中加入理论量 1.2 倍氨水后得到的水解产物, 除含有氢氧化锰外, 还含有较多的碱式硫酸锰^[18]。二者的氧化速度根据文献^[18]的结果, 氢氧化锰较易被氧气氧化, 碱式硫酸锰较难氧化。为了消除碱式硫酸锰的影响, 需要将锰的水解混合物进一步处理。处理方法是: 将洗涤后的滤饼加水加氨, 加热至约 90℃, 搅拌, 保温 40 min, 过滤, 洗涤。经处理后, 水解物中的碱式硫酸锰几乎全部转化为氢氧化锰。反应为:



3.2 没有催化剂存在时氢氧化锰的氧化

将氢氧化锰放入管式电炉, 搅拌, 加热至 330℃, 鼓空气氧化, 每隔一定时间取样分析, 结果见表 1。从结果可知, 氧化时间大于 10 h 时, 氧化速度明显变慢, 这时所获得的初级二氧化锰样品中含二氧化锰约为 65%, 明显低于碳酸锰热解产物 75% 二氧化锰的结果。

表 1 没有催化剂存在时氢氧化锰的氧化结果

| 时间/h | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|
| MnO ₂ /% | 41.3 | 43.2 | 45.4 | 47.7 | 59.5 | 61.2 |
| 时间/h | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 |
| MnO ₂ /% | 63.5 | 64.2 | 64.9 | 65.4 | 65.7 | 65.9 |

3.3 催化剂存在时氢氧化锰的氧化

将氢氧化锰放入管式电炉, 搅拌, 加热至 330℃, 在催化剂存在下, 氢氧化锰的氧化结果见表 2。从结果可见, 在催化剂存在下, 氢氧化锰的氧化速度明显提高, 初级二氧化锰样品中二氧化锰含量在反应时间为

13 h 时达 75%, 与上述结果比较高约 10%。氢氧化锰用弱氧化剂 O₂ 作氧化剂时, 首先氧化生成 Mn₃O₄, 然后再氧化为 Mn₂O₃ 和 MnO₂, 反应为:



生成的四氧化三锰比较稳定, 没有催化剂存在时, 只能十分缓慢地氧化为三氧化二锰和二氧化锰。催化剂 R 能加速这个过程的进行。

表 2 催化剂存在时氢氧化锰的氧化结果

| 时间/h | 0.5 | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|------|
| MnO ₂ /% | 59.1 | 61.3 | 67.6 | 71.5 | 71.9 | 72.1 | 72.4 |
| 时间/h | 7 | 9 | 11 | 13 | 15 | 17 | 24 |
| MnO ₂ /% | 72.9 | 73.1 | 74.4 | 74.9 | 75.4 | 76.0 | 77.6 |

3.4 氧化温度的影响

在催化剂存在下, 反应时间为 13 h, 氧化温度对氢氧化锰氧化影响的结果见表 3。从结果可知, 氧化温度升高有利于氢氧化锰的氧化, 但温度大于 330℃ 时, 氧化速度变化不大, 所以选定氧化温度 330℃。

表 3 Mn(OH)₂ 氧化温度的影响

| 氧化温度/℃ | 230 | 280 | 300 | 330 | 350 | 400 |
|---------------------|------|------|------|------|------|------|
| MnO ₂ /% | 70.8 | 72.3 | 73.4 | 74.9 | 75.1 | 75.5 |

3.5 氢氧化锰颗粒的大小对氧化速度的影响

氢氧化锰沉淀颗粒的大小与沉锰的速度和沉锰的温度有关。氨水加入的速度快, 则氢氧化锰沉淀颗粒大, 反之, 则颗粒小; 沉锰的温度高, 则氢氧化锰的颗粒大, 反之, 则颗粒小。实验结果表明氢氧化锰沉淀的颗粒大小严重影响其氧化速度的快慢, 颗粒大, 氧化速度慢, 颗粒太小, 氧化速度也慢。原因是颗粒大时, 氧气扩散到颗粒内部的速度慢, 反应受氧气扩散速度控制; 颗粒太小时, 氢氧化锰沉淀干燥后结块严重, 使颗粒不能与氧气充分接触, 同样影响氧化反应速度。实验结果表明沉锰温度为 35℃ 时, 氨水加入的时间控制 15 min 所获得的氢氧化锰氧化速度最快。

3.6 初级二氧化锰样品的形貌分析

图 1 为在催化剂 R 存在下, 用空气氧化氢氧化锰获得的初级二氧化锰的 SEM 图, 图 2^[19]为碳酸锰氧化焙烧获得的初级二氧化锰的 SEM 图。比较经不同方法制备的两种初级二氧化锰的颗粒形貌, 可以看出, 图 1 对应产品的颗粒为片状结构, 非常致密。图 2 对应的产品的颗粒非常疏松, 致密性很差。由于两者的疏

密性差别大,造成视密度不一样,前者视密度为 $1.7 \sim 1.8 \text{ g/m}^3$,后者小于 1.5 g/m^3 。初级二氧化锰高的视密度为制备高视密度的化学二氧化锰产品奠定了基础。另外,本法因采用空气作氧化剂,成本低廉,与所有已知方法比较,具有明显的优势,所以具有很好的发展前景。

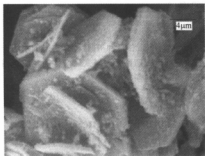


图1 在催化剂存在下氢氧化锰氧化产品的SEM图

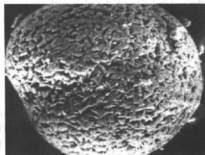


图2 碳酸锰氧化焙烧产品的SEM图

4 结论

(1) 氢氧化锰沉淀颗粒的大小影响其氧化速度。

(2) 氧化温度升高,氢氧化锰氧化速度加快。

(3) 在催化剂R存在下,氢氧化锰氧化获得的初级产品含二氧化锰75%以上。

(4) 初级二氧化锰颗粒为片状,致密性好,视密度达 $1.7 \sim 1.8 \text{ g/m}^3$ 。

参考文献

- 1 李亚栋,李成书,李龙泉. 二氧化锰纳米晶的水合成. 高等学校化学学报, 1997, 18(8): 1436~1437
- 2 李亚栋,李成书,钱逸泰. 不同形状二氧化锰超微粒子的制备. 应用化学, 1997, 14(2): 93~95
- 3 郭晓福. 二氧化锰合成. 中国专利: CN 1051335, 1991
- 4 栗有恒,陈大元,孙振强. 化学法制取二氧化锰的研究. 湘潭大学自然科学学报, 1989, 11(2): 40~44
- 5 Yamamoto, Sadaaki. Manufacture of MnO_2 [P]. JP0769640, 1995
- 6 Kamango S B. Preparation of battery-grade MnO_2 for cathodes of electrochemical cells [P]. J. Chem. Technol. Biotechnol., 1991, 50(1): 91~100
- 7 Wang Enoch I. Manufacture of $\alpha\text{-MnO}_2$ for electrochemical cells [P]. US 5227890, 1994
- 8 Giovanol I R, Feiksch T W, Geoger C P. Preparation of manganese dioxide by oxidation of MnSO_4 . Chimia, 1976, 30: 268
- 9 张其星. 电池级二氧化锰的生产 [P]. 中国专利: CN 1034185, 1989
- 10 Wadley A D. Solid oxides and hydroxides of manganese. J. Am. Chem. Soc., 1950, 72: 856
- 11 Beley M, Brent J P. Mechanism of formation of MnO_2 varieties with electrochemical reactivity. Electrochim. Acta, 1973, 18: 1003
- 12 Tanabe Isao, Miyamoto Nobuaki. Production of synthetic $\gamma\text{-MnO}_2$ [P]. JP62278129, 1987
- 13 Nossen E S. Preparation of MnO_2 by heat treatment of $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2$. Electrochim. Acta, 1954, 13: 1321
- 14 Molechanova P, Kozinnail V. Study of the process for obtaining manganese dioxide during thermal decomposition manganese nitrate. Electrochim Acta, 1977, (2): 48~51
- 15 Welsh J Y. Preparation of activated MnO_2 [P]. US8002555, 1980
- 16 Fuji Electrochem Co. Preparation of highly activated MnO_2 [P]. JP81164017, 1981
- 17 路平,林祥辉,陈让怀,陈浩. 硫酸直接浸出贫锰矿制备化学二氧化锰. 矿冶工程, 1995, 15(1): 37~41
- 18 邹兴,孙宁磊,方克明. 用硫酸锰溶液不溶电解直接制备四氧化三锰的过程中除碳的研究. 中国稀土学报, 2004, 22(专辑): 469~471
- 19 王成刚,朱军,韩景智,赵秦生. 碳酸锰热解过程的动力学. 中国有色金属学报, 2000, 10(1): 113~116

用硫酸锰溶液直接制备四氧化三锰反应机理的研究

陈德胜 邹 兴 侯丽娟

(北京科技大学)

摘 要: 研究了用硫酸锰溶液直接制备四氧化三锰的反应机理,通过用化学分析、XRD 和 IR 检测锰离子的水解产物和四氧化三锰,结果表明在反应过程的中间产物不但有氢氧化锰,而且有碱式硫酸锰。碱式硫酸锰的生成量与温度、pH 值和 SO_4^{2-} 浓度等有关,并且产品中的硫含量主要与碱式硫酸锰的含量有关。

关键词: 硫酸锰 四氧化三锰 机理

Mechanism of Direct Preparation of Mn_3O_4 from Manganese Sulfate

Chen Desheng Zou Xing Hou Lijuan

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: Mechanism of direct preparation of Mn_3O_4 from manganese sulfate has been systematically studied in this paper. Hydrolyzate of manganese and Mn_3O_4 has been examined by means of chemical analysis method, XRD and IR. The results show that the intermediate products contain not only $\text{Mn}(\text{OH})_2$, but also manganese hydroxysulfate in the process of preparation. The quantity of manganese hydroxysulfate depends on temperature, pH value and concentration of SO_4^{2-} etc. The content of sulfur in Mn_3O_4 product depends mostly on the amount of manganese hydroxysulfate.

Keywords: manganese sulfate trimanganese tetroxide mechanism

1 引言

高纯四氧化三锰是电子工业生产锰锌铁氧体软磁材料的重要原材料。四氧化三锰的制备方法包括焙烧法、还原法、锰盐- MnO_2 氧化水热法和锰盐水热氧化法等^[1]。目前制备四氧化三锰的主要方法是电解金属锰粉悬浮液氧化法。该法工艺成熟,生产工艺简单,投资少,但该方法最突出的缺点有三个:一是生产成本低;二是杂质含量高;三是比表面积较小^[2]。近几年锰盐水热氧化法因不经电解直接用硫酸锰溶液氧化制备四氧化三锰,成本大幅度降低,引起国内外的高度重视。但是目前对于该法的反应机理研究得很少,因此本文对此进行了系统研究,实验通过化学分析、XRD 和 IR 检测锰离子的水解产物和四氧化三锰,结果表明在反应过程中不但有氢氧化锰生成,而且有碱式硫酸锰的生成。并且产品中的硫含量主要与碱式硫酸锰的含量有关,产品中硫含量高是因为包裹碱式硫酸锰造成的。

2 实验

2.1 实验试剂和仪器

实验试剂:硫酸锰、氨水、浓硫酸和软锰矿。软锰

矿矿石为山西灵丘提供,其他均为分析纯。

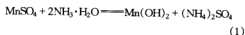
实验仪器:上海圣欣科学仪器有限公司 501B 超级恒温水浴锅;上海圣欣科学仪器有限公司 DJ-1 型定时电动搅拌器;泰斯特仪器有限公司 202-00AB 式电热恒温干燥箱。

2.2 样品的制备

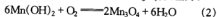
在反应器中加入硫酸锰溶液,在一定温度和不断搅拌的条件下,加入一定量的氨水,过滤,适当洗涤,滤饼放回反应器,按一定的液固比加入水,水浴控制温度,搅拌,通空气氧化。反应至终点后,经过滤、洗涤、烘干,得四氧化三锰。

3 锰离子的水解和氧化机理

国内外大量文献表明,硫酸锰在氨水介质中的水解反应为:



生成的 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 通空气氧化生成 Mn_3O_4 , 反应为:



如果锰离子的水解和氧化过程机理按以上反应进行,则生成的 Mn_3O_4 中硫含量应该很低,即使含硫应

该是可溶性硫($(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$),经反复洗涤后应该能降至很低的值。但事实上,经反复洗涤后的产品中的硫含量仍然很高。如果不经高温、高压、氧化处理,硫含量可达2%(SO_3)。因此,需要弄清楚硫酸锰溶液的水解和水解物的氧化机理。

3.1 锰离子的水解产物中硫的含量

在800 mL硫酸锰(含 Mn^{2+} 55 g/L)溶液中加入不同量的氨水,沉淀锰离子,过滤,洗涤至滤液中无 SO_4^{2-} 为止,再取滤饼分析水解产物中的硫含量,结果见表1。由表1可见,锰离子的水解产物中的含硫量随pH值升高而降低,在 $\text{pH}=10.00$ 时锰离子水解产物中仍还含有大量的硫。

表1 温度为30℃时锰离子在氨水介质中的水解产物含硫量与pH值的关系

| pH值 | 8.50 | 9.00 | 9.30 | 9.50 | 9.80 | 10.00 |
|---------------------------------|------|------|------|------|------|-------|
| 锰离子的水解产物中硫含量(SO_3)/% | 5.53 | 4.78 | 4.17 | 3.65 | 3.28 | 2.85 |

3.2 锰离子的水解产物在氧化过程中的pH值的变化

将800 mL硫酸锰(含 Mn^{2+} 55 g/L)溶液在理论氨水量1.1倍介质中的水解产物经过滤洗涤后,转入反应器中,加入一定的水,控制水温,通空气氧化,溶液pH值与反应时间的关系见图1。

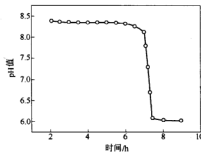


图1 锰离子的水解产物在氧化过程中溶液的pH值随时间的变化

从图1可以看出,反应时间在7h之前,溶液的pH值是缓慢下降的,大于7h时,溶液pH值迅速下降,直至反应时间为7h 28 min时,pH值才基本稳定,此时溶液 $\text{pH}=8.04$ 。补加氨水至 $\text{pH}=8.50$,继续鼓空气氧化,pH值继续急剧下降,只有补加足量的26%氨水(约32 mL),溶液pH值才基本稳定,此时的反应时间为9h。

图1说明以下两点:

(1) 锰离子的水解物中除氢氧化锰外,还应该还含

有碱式硫酸锰,只有含碱式硫酸锰,才可能出现pH值下降,并消耗大量的氨水;

(2) 氢氧化锰比碱式硫酸锰优先氧化,也就是碱式硫酸锰较难氧化。

3.3 锰的水解产物 IR 分析

在反应器中将800 mL硫酸锰(含 Mn^{2+} 55 g/L)溶液中缓慢加入氨水,温度控制在50℃, $\text{pH}=8.5$ 时沉淀锰离子,洗涤、过滤,真空干燥,再取滤饼进行IR分析,结果见图2。

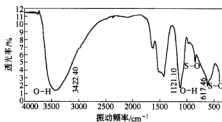


图2 锰离子水解产物的IR图谱

从图2可以看出,锰离子水解产物中含有O—H和S—O的基团。由于滤饼中含有 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 和 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, $\text{Mn}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$ 的O—H的振动频率($1105\sim1153\text{ cm}^{-1}$)被 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 中的O—H($1100\sim1200\text{ cm}^{-1}$)覆盖,并且 $\text{Mn}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$ 中的S—O振动频率($603\sim620\text{ cm}^{-1}$)被 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 中的S—O($605\sim660\text{ cm}^{-1}$)覆盖,所以用IR不能直接检验锰离子的水解产物中是否含有 $\text{Mn}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$,因此需要用其他的方法来检验。

3.4 四氧化三锰的XRD分析

将洗净干净的初级四氧化三锰在120℃下烘干2h,然后进行XRD分析,结果见图3。

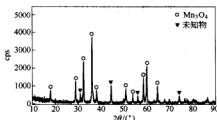


图3 初级四氧化三锰的XRD图谱

从图3可以看出,产物中主要成分是 Mn_3O_4 ,还有一些未知物质,这些未知物质根据X射线衍射图谱可得知这些未知物质不是 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 MnSO_4 。但是由于 $\text{Mn}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$ 没有标准图谱,所以用XRD不能直接检测产品中是否含有

$\text{Mn}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$, 因此需要用其他的方法来检测。

3.5 四氧化三锰的 IR 分析

将洗净的初级四氧化三锰在 120°C 下烘干 2 h, 然后进行 IR 分析, 结果见图 4。

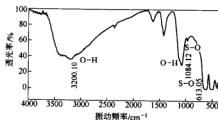


图 4 初级四氧化三锰的 IR 图谱

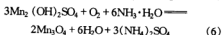
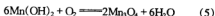
从图 4 可以看出, Mn_3O_4 中含有 O—H 和 S—O 的基团, 且从图 3 中可知 Mn_3O_4 中不含有 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 、 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ 和 MnSO_4 。说明 O—H 和 S—O 的基团是未知物质中的, 并且 O—H ($1105 \sim 1153 \text{ cm}^{-1}$ 和 $3100 \sim 3500 \text{ cm}^{-1}$) 和 S—O ($603 \sim 620 \text{ cm}^{-1}$ 和 $650 \sim 900 \text{ cm}^{-1}$) 的基团出现的频率与文献[4]中的数据相符合, 即证明了锰离子水解产物中含有碱式硫酸锰。

以上证明了锰离子水解产物有碱式硫酸锰的生成, 即用硫酸锰直接制备四氧化三锰的机理是:

水解:



氧化:



4 影响碱式硫酸锰生成的因素

实验发现, 碱式硫酸锰的生成与溶液 pH 值、反应温度、硫酸根离子的浓度等因素有关。

4.1 溶液 pH 值的影响

从反应式 4 看, 氨水加入量越多, 溶液 pH 值越高, 越有利 $\text{Mn}(\text{OH})_2$ 的生成, 水解物中 $\text{Mn}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$ 含量越少, 硫含量也越少, 表 1 也说明了 pH 值对碱式硫酸锰的影响。

4.2 温度的影响

温度对碱式硫酸锰生成量的影响见表 2。提高温度有利于减少碱式硫酸锰的生成, 但是温度升高, 能耗增加以及氨水的挥发性增加。

表 2 pH=9.5 和 SO_4^{2-} 浓度为 1.0 mol/L 时锰的水解产物含硫量与温度的关系

| 温度/ $^\circ\text{C}$ | 30 | 40 | 50 | 60 | 70 | 90 |
|-------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| 锰的水解产物中硫含量(SO_3)/% | 3.65 | 3.38 | 3.13 | 2.87 | 2.46 | 1.98 |

4.3 硫酸根离子的影响

硫酸锰溶液水解容易生成碱式硫酸盐, 碱式硫酸盐的生成量与溶液中硫酸根离子的浓度有关, 关系见表 3。从表 3 中数据可见, 溶液中硫酸根离子浓度对生成碱式硫酸锰的影响很大, 降低硫酸根离子的浓度, 非常有利于降低碱式硫酸锰的生成。

表 3 在温度为 30°C 和 pH=9.5 时锰的水解产物含硫量与 SO_4^{2-} 浓度的关系

| 溶液中 SO_4^{2-} 浓度/ $\text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$ | 2.0 | 1.8 | 1.5 | 1.3 | 1.0 |
|---|------|------|------|------|------|
| 锰的水解产物中硫含量(SO_3)/% | 5.15 | 4.46 | 4.25 | 3.93 | 3.65 |

5 碱式硫酸锰的热分析

将洗净的初级 Mn_3O_4 在 120°C 下烘干 2 h, 然后做焙烧实验。将样品在不同的温度下焙烧 30 min 后, 过滤、洗涤至滤液中无 SO_4^{2-} 后, 经 1000°C 高温焙烧 5 min, 得四氧化三锰样品。结果见表 4。

表 4 焙烧温度与四氧化三锰中硫含量的关系

| 温度/ $^\circ\text{C}$ | 200 | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 |
|----------------------|-------|-----|-----|-----|-------|-------|-------|-------|
| SO_3 % /ppm | 18821 | 210 | 90 | 85 | 18788 | 18768 | 18759 | 18750 |

从表 4 中可以看出, 在 $300 \sim 500^\circ\text{C}$ 时产品中的硫含量明显减少, 这说明了在此温度下可能是因为碱式硫酸锰分解造成的。

滤液分析: 加入氯化钡有白色沉淀生成, 后加盐酸沉淀不溶解, 说明滤液中含有 SO_4^{2-} 。在试管中加入少量滤液, 滴入几滴 HNO_3 , 再加入固体 NaBiO_3 , 观察到溶液呈现深紫红色, 证明试液中含有 Mn^{2+} 。

为了进一步确定碱式硫酸锰的分解温度。在 Ar 气氛下, 温度 5 K/min 的条件下对 Mn_3O_4 做 TG-DSC 分析, 结果见图 5。

由图 5 可以看到, 四氧化三锰在 $333.2 \sim 500^\circ\text{C}$ 和 $500 \sim 650^\circ\text{C}$ 之间有明显的吸热过程。在 $21 \sim 300^\circ\text{C}$ 之间有少量失重, $300 \sim 500^\circ\text{C}$ 之间有明显的失重, $500 \sim 650^\circ\text{C}$ 之间几乎不失重。在 $21 \sim 300^\circ\text{C}$ 之间失重是因为 Mn_3O_4 中失去物理水和碱式硫酸锰失去结晶水的原因; 在 $300 \sim 500^\circ\text{C}$ 之间, 根据热力学分析 Mn_3O_4 没有发生化学反应, 所以在此温度是碱式硫酸锰热分解, 在 $500 \sim 650^\circ\text{C}$ 之间是碱式硫酸锰热分解生成的 MnSO_4 吸热。因此, 可以确定, $300 \sim 500^\circ\text{C}$ 之间时的反

应为:

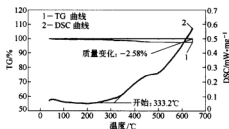
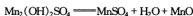


图5 初级四氧化三锰的 TG-DSC 图

6 结论

(1) 硫酸锰溶液在氨水介质中的水解产物除含有氢氧化锰外,还含有碱式硫酸锰。

(2) 锰离子的水解产物中氢氧化锰较易氧化,碱式硫酸锰较难氧化。

(3) 通过提高溶液 pH 值、降低硫酸根离子的浓度、提高温度等措施可以减少碱式硫酸锰的生成。

(4) 在惰性气氛下,碱式硫酸锰在 300~500°C 分解生成 MnSO_4 、 MnO 和 H_2O 。

参考文献

- 1 姚震江. 高纯 Mn_3O_4 和锰系列化合物的制备[J]. 中国矿业, 1992, (3): 44~46
- 2 何秋星, 陈权启, 黄可龙. 四氧化三锰磁性材料的制备[J]. 韶关学院学报. 2002, 6(9): 57~61
- 3 Laughlin, et al. Process for preparing high purity Mn_3O_4 . 1989, US4812302
- 4 Mohsen Ben Saleh. Synthesis, crystal structure, and magnetic properties of $\text{Mn}_2(\text{OH})_2\text{SO}_4$: a novel layered hydroxide[J]. Eur. J. Inorg. Chem., 2004: 2272~2276
- 5 Richard A Nyquist. Infrared spectra of inorganic compounds[M]. Academic Press, INC, 1971: 236~265
- 6 Ardizzone S. Mn_3O_4 and $\gamma\text{-MnOOH}$ powders, preparation, phase composition and XPS characterization[J]. Colloids and Surfaces, 1998, 134: 305~312
- 7 林传仙, 白正华, 张哲儒. 矿物及有关化合物热力学数据手册[M]. 北京: 科学出版社, 1975: 119
- 8 Wang Wenhui. A method for preparing trimanganese tetroxide. 2002, CN1365949A
- 9 Michel Belles, William Leslie Seddon. Preparation of trimanganese tetroxide. 1974, GB1374975

镁及镁合金中夹杂的分析及其提纯方法

朱 骏 薛济来

(北京大学)

摘 要: 本文总结了镁及镁合金中夹杂的种类、危害及其分析方法,并介绍了镁及镁合金的提纯工艺。

关键词: 镁 镁合金 夹杂 提纯

Methods for Analysis of Inclusions and Purification of Magnesium and Magnesium Alloys

Zhu Jun Xue Jilai

(University of Science and Technology of Beijing)

Abstract: The origin and presence of various inclusions in magnesium and magnesium alloys have been discussed. Methods for analysis of these inclusions and purification of magnesium and magnesium alloys are reviewed in this paper.

Keywords: magnesium magnesium alloy inclusions purification

1 引言

镁及其合金在轻量化、比强度、导热性、减震能力、贮能性、切削性、可回收性以及尺寸稳定性等方面具有独特优势,可应用于汽车、通信、电子电器、航空航天、冶金及化学化工等行业,是新一代的“绿色环保材料”。

但是,镁及其合金由于其化学活性较高,在生产过程中非常容易氧化燃烧,同时,氧化后产物会以夹杂的形式存在,从而严重影响镁及镁合金的性能。

为解决这一问题,世界各国都在积极地研究开发能够阻止镁及镁合金氧化燃烧和减少其中夹杂的技

术。为此,有必要对镁及镁合金当中央杂的种类、产生原因及其危害进行分析,并对现行的夹杂检测和提纯工艺方法有所了解。

2 镁及镁合金中的夹杂

表1为部分国内外生产的镁锭的纯度^[1],表2则为一些常见镁—铝系合金的标准成分^[2]。Fe(及Cu、Ni)等有害杂质在镁中固溶度极小,微小含量即可在晶界上生成与基体有较大电位差的不溶性第二相,不仅增加了镁合金的腐蚀,而且使合金的塑性显著降低^[3,4]。

表1 国内外镁锭的纯度(质量分数/%)^[1]

| 镁锭牌号 | Al | Cu | Fe | Pb | Mn | Ni | Si | Ti | 其 他 | Mg |
|----------|--------|---------|---------|-------|--------|---------|--------|-------|-------------------------|--------|
| 美国 9998A | 0.004 | 0.0005 | 0.002 | 0.001 | 0.002 | 0.0005 | 0.003 | 0.001 | 0.005 | 99.98 |
| 中国电解镁 | 0.0012 | 0.0006 | 0.024 | | 0.011 | 0.0005 | 0.0044 | | Cl ⁻ 0.0023 | 99.95 |
| 中国皮江法镁 | 0.0063 | 0.0006 | 0.0033 | | 0.0079 | 0.0002 | 0.0085 | | Cl ⁻ 0.00094 | 99.97 |
| 中国二次蒸馏镁 | 0.0015 | 0.00023 | 0.00066 | 0.001 | 0.003 | 0.00021 | 0.005 | | Cl ⁻ 0.002 | 99.975 |

表2 常见镁—铝系合金化学成分(质量分数/%)^[2]

| 合 金 | 合金牌号 | Al | Zn | Mn | Si | Fe | Cu | Ni | 其 他 | Mg |
|-----|-------|---------|----------|-------|------|--------|--------|--------|------|----|
| AZ系 | AZ91A | 8.5~9.5 | 0.45~0.9 | ≥0.15 | ≤0.2 | | ≤0.08 | ≤0.01 | 0.3 | 其余 |
| | AZ91B | 8.5~9.5 | 0.45~0.9 | ≥0.15 | ≤0.2 | | ≤0.25 | ≤0.01 | 0.3 | 其余 |
| | AZ91D | 8.5~9.5 | 0.45~0.9 | ≥0.17 | ≤0.5 | ≤0.004 | ≤0.015 | ≤0.001 | 0.01 | 其余 |

续表 2

| 合金 | 合金牌号 | Al | Zn | Mn | Si | Fe | Cu | Ni | 其他 | Mg |
|-----|--------|---------|----------|----------|---------|--------|--------|--------|------|----|
| AM系 | AM60A | 5.7~6.3 | ≤0.2 | ≥0.15 | ≤0.2 | | ≤0.25 | ≤0.01 | 0.03 | 其余 |
| | AM60B | 5.7~6.3 | ≤0.2 | ≥0.27 | ≤0.05 | ≤0.004 | ≤0.008 | ≤0.001 | 0.01 | 其余 |
| | AM50 | 4.5~5.3 | ≤0.1 | ≥0.27 | ≤0.1 | ≤0.004 | ≤0.008 | ≤0.001 | 0.01 | 其余 |
| | AM20 | 1.7~2.2 | ≤0.1 | ≥0.5 | ≤0.1 | ≤0.004 | ≤0.008 | ≤0.001 | 0.01 | 其余 |
| AS系 | AS41A | 3.7~4.8 | ≤0.1 | 0.22~4.8 | 0.6~1.4 | | ≤0.04 | ≤0.01 | 0.3 | 其余 |
| | AS41XB | 3.7~4.8 | ≤0.1 | 0.35~0.6 | 0.6~1.4 | 0.0035 | ≤0.015 | ≤0.001 | 0.01 | 其余 |
| | AS21 | 1.9~2.5 | 0.15~0.2 | >0.35 | 0.7~1.2 | | <0.04 | <0.002 | | 其余 |

另外,碱金属元素K、Na等的存在也影响镁的力学性能,例如当镁中Na=0.01%,K=0.03%(质量分数)时,会使镁变得不能进行压力加工。由于合金元素种类繁多,且作用不同,因此不应笼统地说那种元素一定是杂质。应在具体确定了熔炼提纯镁合金牌号后,再详细考虑该处理的杂质元素,并选择相应的工艺条件和参数。

溶入镁及镁合金的气体夹杂^[5,6]主要是氢,其来源主要是大气潮气、炉料吸附水分以及高温下的有机物等。气体夹杂的存在会产生气孔(针孔)和疏松缺陷,严重影响合金铸件的质量,甚至导致铸件报废。另外,由于夹杂物中常包裹着镁或镁合金液体而造成金属损失。

镁及镁合金中的化合物夹杂^[5,6]可分为:(1)非金属夹杂物:镁的氮氧化物,如MgO、Mg₃N₂;金属氯化物,如NaCl、CaCl₂、KCl等;铝钙基碳化物,如Al₄C₃、CaC;镁硫化物和镁铝基氯化物,如MgS、MgF₂、AlF₃、MgSO₄等。(2)金属夹杂物:α-Fe粒子;锰、铁金属化合物,如MnAl₃、Fe₂(Si, B)、Fe₃(Al, Si)、(Fe, Mn)₃Si、(Fe, Mn)₃Si₃等。目前标准是:对薄膜状氧化物控制在100 cm²/kg以下;对粒子状氧化物则控制在100 mm²/kg以下。

这些化合物夹杂物的来源为:(1)原镁(电解法)生产过程中,氟盐电解质如MgCl₂、NaCl等容易混入镁液中。槽中的含碳材料与镁液中Al、Ca等反应形成碳化物。(2)镁与空气中氧生成MgO,与空气中的氮生成Mg₃N₂。在SF₆气体保护下,也会形成MgF₂、MgS等夹杂物。(3)镁合金除铁时形成Fe₂Mn中间化合物而残留在镁液中形成夹杂物。(4)铸造过程中镁液与模具中润滑剂在高温下也会产生化学反应形成夹杂物。

3 杂质和夹杂的检测方法

3.1 超声波检测法^[5,7,8]

其原理是基于声脉冲能量为夹杂物所耗散,所用装置如图1所示。超声波信号经过发射器发射到液态金属中,遇到夹杂物时,由于夹杂物吸收部分能量使返

回的信号能量降低。从信号强度可计算夹杂物的数量及大小。

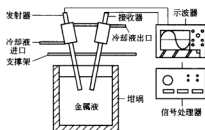


图1 超声波检测法

该法可测量非金属和金属夹杂物,为了使测量区域达最大,发射器和接收器间的夹角 α 及距离应调整适当。超声波频率限制了所能测定的夹杂物的最小尺寸。提高频率可以测量小至20 μ m的夹杂物。

3.2 电感应区域 LIMCA 法^[5,8,9]

其原理是利用非导电夹杂物造成电路断路,通过记录电压脉冲的增加值可以确定夹杂物数量,如图2所示。探测器有两个电极和一个绝缘试样管,试样管表面有一小孔,使液流经过小孔进入试样管。两个电极之间经小孔形成电流通道,当非导电夹杂物通过小孔时,产生一个电压脉冲。据此电压大小可算出夹杂物直径。通过计算一定时间内的脉冲数和脉冲电压幅度,以及流经管内液体数量,可得夹杂物密度和尺寸分布。

该法的主要特点是测量快捷,可用于生产线进行实时控制,并能测量小至20 μ m的夹杂物。但该方法不能测量具有导电能力的夹杂物,且小孔易被大尺寸夹杂物堵塞。由于熔融镁与陶瓷产生化学反应,选择绝缘的试样管材料是一项费时的工作。

3.3 真空过滤取样法^[5]

其原理是通过过滤片,利用真空抽取一定体积的熔融金属液和分离的夹杂物以获取分析用试样,如图

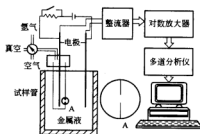


图2 LIMCA法检测示意图

3所示。将过滤器浸入镁液一定深度，拔出锥形插头，真空容器将熔融金属液抽取，并经过滤器过滤。待抽取一定量金属液后，使过滤器与管接头处迅速凝固。过滤器上部有夹杂物残留，除掉过滤器帽，切开试样，称取过滤金属液的质量，对夹杂物作定量分析。

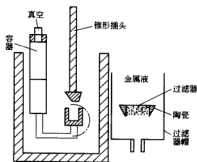


图3 真空过滤取样法示意图

该法的特点是从熔融金属中抽取较多试验液体，从而提高检测的可信度。但如果过滤器与管接头处不能及时冻结，则金属液将会把过滤器帽中的夹杂物冲出。

3.4 断口测试法(K法) [5,10]

断口测试法实际上是一种对事件的统计方法，已成功用于对液态金属清洁度的检测。其装置如图4所示。模的上平面有4个三角形槽，据称这种设计有助于捕获夹杂物。金属液浇入一组试模后，立刻截断，检测断口上有无夹杂物。有夹杂物的断裂面作为1个事件，当一个断口的两面同时存在夹杂物时，也只算作1个事件。计算K值： $K = \text{有夹杂物的事件数} / \text{被检测的试样数}$ 。K值越小，金属液中夹杂物就越少。对于K值的限定范围一般为：对于薄壁铸件 $K < 0.05$ （即20个断裂试样中，只允许1例有夹杂物）；而对于厚壁铸件，K值可高一些。

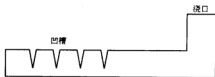


图4 断口检测法模型示意图

3.5 光亮度检测法 [5,11]

该法是针对镁合金中夹杂物的特点而专门开发的用于检测镁合金中氧化物数量的专利技术。由于镁合金中的夹杂物主要是MgO，而MgO与基体金属对光的反射作用明显不同。当光照射在MgO上时，由于MgO吸收可见光，从试样表面反射的光通量减少，因此反射光的亮度与氧化夹杂物之间呈对应关系。通过测定反射光的光亮度就可以估算氧化物夹杂的数量，如图5所示。一般而言，试样表面越白，蓝光反射度（光亮度）越高；反之，试样表面越暗（在有MgO存在时），蓝光反射度越低。

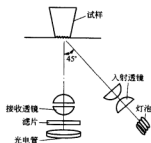


图5 光亮度检测法示意图

该法的特点是可以准确测定镁合金中氧化物夹杂物的分布、数量，有利于实现测量过程的自动化。但不能测量不吸收可见光的夹杂物。该法已由美国Dow化学公司应用于对镁合金铸件氧化夹杂物的检测。

以上检测镁合金中夹杂物的方法，大多需要一些专门仪器设备。它们的共同优点在于均可以检测出单位体积内夹杂物的具体大小、数量及其分布，不足之处在于不能进一步说明夹杂物的类型及其成分，这对于改进生产工艺、提高产品质量是不利的。

因此，有必要配合一些科学研究方法进行更为细致的观察和分析。常用方法包括：确定物相结构的XRD（X射线衍射仪）；通过金相显微镜、SEM和TEM来观察夹杂物的形貌，并配合辅助能谱分析EDS（元素线扫描、面扫描）、电子衍射来定性确定夹杂物的结构、组成和含量；还可利用XRF（X荧光光谱仪），化学成分

分析, ICP-AES法(电感耦合等离子体发射光谱仪)等来对镁合金中杂质元素的含量进行半定量或定量分析。这些方法不仅可以观察夹杂物的形貌、大小、分布,还可以对夹杂物的组成和结构进行分析。

4 镁及其镁合金的提纯方法

镁及镁合金的高纯净化是镁研究和发展的关键问题之一。当然,最好的净化途径是防止有害元素及夹杂物进入镁液或镁合金液,如控制原料纯度、在整个过程中防止与有害元素接触等。但这些手段在生产上难以实现。现在常用的提纯工艺方法如下^[1, 12~14]。

4.1 熔剂精炼

用熔剂精炼粗镁或镁合金为多数镁厂和镁合金铸造厂所采用。该法的主要目的是去除非金属夹杂物,如固体夹杂(MgO 、 SiO_2 等)、覆盖熔剂及碱金属夹杂(K 、 Na)。去除过程主要是在镁或镁合金熔化后,加入特制的熔剂并加以搅拌,以使熔液中的夹杂物与熔剂充分接触反应,待生成熔渣后,沉降一段时间后就可以达到除杂的目的。其目前主要的困难在于没有能同时去除多种杂质和夹杂的熔剂。另外,由于熔剂的加入还容易产生熔剂夹杂现象。

熔剂精炼的主要工艺为:(1)首先在坩埚底部加入覆盖熔剂,当熔剂在炉内被加热到熔融状态后加入镁合金料;(2)当镁合金料熔化且达到一定温度时加入精炼剂精炼,并对合金熔体进行搅拌;(3)根据需要对合金的化学成分进行调整;(4)在一定温度范围内吹氩气除气,然后调整温度静置一定时间;(5)除渣后在保护气氛下压铸或浇铸合金锭。

4.2 镁液浮游法除气

这种方法主要是处理镁及镁合金中的气体夹杂。将 N_2 、 He 、 Ar 、 CO_2 、 Cl_2 气体或 C_2Cl_6 、 $MgCO_3$ 固体加入镁液,形成细小分散的气泡。由于气泡中的氢分压较小,因此镁或镁合金液中的氢将向气泡中扩散并最终被带出熔液,从而达到除气目的。

4.3 升华精炼(只适用于原镁)

镁的升华精炼是利用镁与杂质的蒸气压不同而达到分离杂质的目的。一般来讲,粗镁中所含的 Fe 、 Cu 、 Si 、 Al 等杂质元素的蒸气压均比镁低,因此镁先升华。与镁一同升华出来的还有氯化镁、氯化钾、氯化钠以及一些碱金属。升华精炼是在蒸馏罐中进行的,温度为 $580\sim 600^\circ C$,残留压力为 $0.1\sim 0.2 Pa$ 。镁蒸气在冷凝器内壁上升凝成晶簇状镁,其成分不一,上部最冷处几乎全部由氯化钾、氯化钠、氯化镁和金属钠组成,中部为极纯 Mg (约占总凝量的80%),热端为细小镁结晶并被硅和铁所污染。升华精炼的能耗太高,故应用

受到限制。

4.4 电解法精炼(只适用于粗镁)

镁的电解法精炼是基于镁和杂质元素在电解时在阳极上或阴极上选择放电的原理,将粗镁或废镁进行提纯进化。但是,电解精炼的电耗为 $9.5\sim 10 kW/kg$,仅比一次电解制镁少 $2.5\sim 3 kW/kg$,而且操作费用相当大,因此还不是一种工业实用的方法。

4.5 用某些金属及其化合物精炼

在一定条件下,镁液中某些金属元素会同金属杂质元素形成不溶性金属间化合物而从镁液中沉淀出来,从而去除了杂质。这类物质包括 Ti 、 Zr 、 Mn 、 Co 、 Be 及它们的氯化物、 TiO_2 、 B_2O_3 、稀土元素等。这种方法的净化效果取决于元素本身的特性、加入量以及杂质本身的含量等。但是,对于高杂质含量的镁液或镁合金液这种方法并不适用。

4.6 过滤精炼

过滤精炼法主要通过过滤剂的机械阻挡作用或吸附作用来使镁或镁合金熔体得到净化。研究表明,泡沫陶瓷过滤器通过滤饼机制、表面效应和整流效应可以使熔液中的夹杂物得到有效去除。该方法比较经济实用,目前其主要难点在于如何对过滤剂进行改性以提高其对杂质的吸附能力而提高净化效果。

通过上面对各种精炼方法的叙述可以看到,到目前为止,还没有哪种方法能够同时做到既降低杂质元素的含量,又能有效去除夹杂物。因此,在实际生产和研究中,多数都是将几种方法联合使用来达到目的。

5 结论

镁及镁合金虽然具有优良的性能,但目前夹杂物和提纯工艺上的一些问题制约了其进一步的发展和应用。

镁及镁合金中夹杂的种类较多,既有元素夹杂,又有化合物夹杂。不同的夹杂带来的危害是不同的,其检测方法也应因夹杂的不同而有所变化。

镁及镁合金的提纯工艺方法虽然很多,但仍需要进一步完善发展。目前还未有哪一种方法可以达到去除所有夹杂的目的,而在实际生产和研究中,通常联合采用几种方法。

参考文献

- 李华伦,等. 镁及镁合金的高纯净化. 特种铸造及有色合金(2001中国压铸、挤压铸造、半固态加工学术年会论文集),2001: 87~89
- 祝汉良,贾均. A357合金中铁的有害影响. 铸造,1996, (5): 9~12
- 李荣源,等. 合金元素在压铸合金中的作用及研究现状. 特种铸

- 造及有色合金, 2004, (1): 18-21
- 4 卫爱丽, 等. 合金元素对镁合金的性能影响研究. 铸造设备研究, 2005, (3): 16-17
- 5 张诗昌, 等. 镁合金中的夹杂物及检测方法. 铸造技术, 2001, (4): 3-5
- 6 倪灯塔. 镁合金铸件熔剂夹渣缺陷的形成和预防. 铸造技术, 2005, 26(3): 241-242
- 7 Mansfield T L. Ultrasonic technology for measuring molten aluminum quality. Light Metals, 1982: 969-981
- 8 Henry H U, Luo Alan. Inclusions in Molten Magnesium and potential Assessment Techniques. JOM, 1996, (10): 47-51
- 9 Dupuis C, Dumont R. The impact of L IMCA technology on the optimization of metal cleanliness. Light Metals, 1993: 997-1001
- 10 Groteke D E. Testing for molten metal cleanliness. Die Casting Engineer, 1989, (6): 18-26
- 11 Andrew G. Hoerle, Barry A Nikiiski. A new technique for quantifying non-metallic inclusion content? in magnesium. Light Metal Age, 1996, (4): 22-29
- 12 卢晨, 等. 镁合金净化技术研究. 金属成形工艺, 2002, 20(5): 5-7
- 13 张诗昌, 等. 镁合金的熔炼工艺现状及发展趋势. 特种铸造及有色合金(2002年压铸专刊), 2002: 310-313
- 14 蔡叶, 等. 镁合金熔炼中若干问题的研究. 能源研究与利用, 1994, (14): 12-15

采用真空薄带速凝工艺研制低钴贮氢合金

张树雄 宋 波 毛璟红 王福明

(北京科技大学)

摘 要: 对比研究了真空薄带速凝工艺和常规熔铸工艺制得的 $\text{ML}(\text{NiCoMnAl})_{5.2}(\text{Co}3\% \sim 6\%)$ 贮氢合金的组织结构和电化学特性。SEM 分析表明:真空速凝薄片合金有细小的晶粒组成,成分均匀;而铸态合金的晶粒粗大,且有明显的杂相析出。电化学测试表明:真空速凝合金活化性能好,最大放电容量($327 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$)比铸态合金电极的最大容量($309 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$)有明显增大。真空速凝合金电极充放电循环稳定性优于铸态合金电极,具有较高的高倍率充放电能力。利用真空薄带速凝工艺,可生产出高电化学稳定性的低钴 AB_5 型贮氢合金,合金的综合性能完全达到实用化、产业化的要求,有望成为目前理想的贮氢合金制备方法。

关键词: 真空薄带速凝 低钴贮氢合金 电化学性能

Study on the Hydrogen Storage Alloy with Low Cobalt Content Produced by Strip Casting Method

Zhang Shuxiong Song Bo Mao Jinghong Wang Fuming

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: In this study the hydrogen storage alloy $\text{ML}(\text{NiCoMnAl})_{5.2}(\text{Co}3\% \sim 6\%)$ was prepared by strip casting and melt-casting techniques respectively, the structure and electrochemical performance of alloy was investigated. The SEM analysis result showed that the alloy strip by SC method has a fine grain structure and uniform composition, while the casting alloy has a large size grain and multi-phase structure. The electrochemical analysis indicated that the alloy by SC technique has a good activation property, higher maximum discharge capacity and better cycling stability compared with casting alloy which showed a good high-rate cycling capability. Using SC technique the hydrogen storage alloy AB_5 with low Co content and high electrochemical stability can be produced.

Keywords: strip casting hydrogen storage alloy with low Co content electrochemical performance

1 引言

作为镍氢电池的负极材料,贮氢合金的性能直接影响到镍氢电池的性能。同样由于贮氢合金成本的原因,使得镍氢电池的价格和镍镉电池相比一直居高不下。为了降低镍氢电池的价格,提高市场竞争力,需要开发一种高容量、长寿命、低钴或无钴的贮氢合金。

真空薄带速凝(Strip Casting, SC)技术是将合金熔体倾倒在高速旋转(约 10 m/s)的水冷铜辊上进行快速凝固的方法,合金的凝固冷却速度约为 $10^3 \sim 10^6 \text{ K/s}$,可获得平均厚度约为 $0.1 \sim 0.5 \text{ mm}$ 的合金薄片。在该条件下,合金的凝固组织为细小的柱状晶结构,晶粒尺寸细化为 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ 。

目前贮氢合金一般采用铸锭破碎法和快速凝固法(熔体快淬法、气体雾化法等)制备^[1-4],熔体快淬法和气体雾化法制备的贮氢合金电极均有良好的循环稳定

性,但活化性能和放电容量性能较差。相反,铸锭破碎法制备的贮氢合金电极具有优异的活化性能(约 2~3 次)和最大放电容量($300 \text{ mA} \cdot \text{h/g}$ 以上),但循环稳定性很差,在实用中需要依靠足够高的钴含量来维持电极的循环寿命^[5]。最近,有研究工作^[2]表明,晶粒度合适的柱状晶的存在能为贮氢合金电极提供优异的动力学环境。SC 法由于具有以下特点而有可能成为一种制备优良综合性能的贮氢合金的方法^[6]:(1)凝固速率介于快速凝固法和铸锭破碎法之间,可以从制备工艺上将长寿命和优异的活化性能、高的放电容量集于一体;(2)制备的贮氢合金显微组织为柱状晶。

2 试验内容与方法

2.1 低钴成分的选择

根据文献[7~9]研究结果,本试验选用低钴(含钴量约为 $3\% \sim 6\%$)的非化学计量贮氢合金

ML(NiCoMnAl)_{5.2} 为研究对象,其中 ML 为富镍混合稀土金属。该合金的相对容量高,有较好循环稳定性和高倍率充放电性能。

2.2 SC 工艺与铸锭工艺

ML(NiCoMnAl)_{5.2} 合金按设计成分配置,在 25 kg 真空感应炉(氩气保护)中熔炼,所用金属纯度均大于 99%,得到的合金锭再经过 1000℃ 的高温 10 h 退火处理。产品经破碎筛分成 200 目以下。

真空速凝薄片的制备采用日本真空炉:FMI-I-600R (600 kg/炉),SC 技术的工艺过程如图 1 所示。

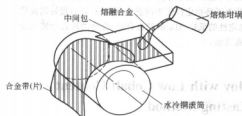


图1 SC工艺过程示意图

SC 法与铸锭合金有相同的合金成分,通过调节合金的熔炼温度、浇铸温度、浇铸速度以及水冷铜辊的转速来控制合金结晶速度、薄片的厚度和晶粒的尺寸。试验铜辊线速度为 3~7 m/s。所得样品经过简单真空退火消除应力,经破碎筛分成 0.074 mm(200 目)以下。

2.3 检测及分析方法

将 0.5 g 贮氢合金粉与 0.5 g 镍粉和少许聚乙烯醇(PVA)充分混合后,均匀填涂于泡沫镍基体上,在 20 MPa 下压成 15 mm×15 mm 厚度为 0.35 mm 的电极片,烘干。

电化学测试采用开口式三电极测试系统,该系统的正极为过量的 Ni(OH)₂/NiOOH,参比电极为 Hg/HgO,电解液为 6 mol KOH 水溶液。电池体系置于 25℃ 的恒温水浴箱中,以 60 mA/g 电流密度测试电极的活化性能与最大放电容量,然后分别在电流密度为 150 mA/g、300 mA/g、900 mA/g、1500 mA/g 下,进行大电流充放电以测试合金的高倍率充放电能力。用计算机控制的自动充放电仪进行上述电极电化学性能测试。

采用扫描电镜观察合金表面形貌,合金样品直接打磨抛光,用 60% HF 溶液浸渍腐蚀。扫描电镜型号为 JSM-35CF。

3 试验结果与分析

3.1 铸片和铸锭的形貌

图2为薄片合金与铸锭合金的 SEM 形貌图。真空

速凝合金由于冷却速度较快,晶粒细小均匀,使组织由铸态的等轴晶转变为细小的柱状晶,并抑制合金中第二相析出,成分的分布更加均匀。而铸态合金的晶粒粗大,且有明显的杂相析出。贮氢电极放电电压性能很大程度上取决于贮氢合金化学成分的均匀性、一致性,即贮氢合金成分越均匀,放电电压平台越平稳^[5]。

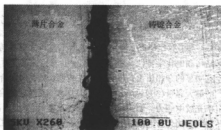


图2 真空速凝贮氢合金铸片与普通铸锭合金的 SEM 图

3.2 电化学测试结果——容量与活化速度

图3和图4为两种工艺试样 0.2C 和 1C 的放电电位图。

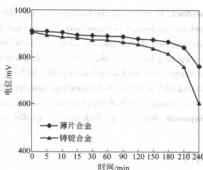


图3 两种样品 0.2C 放电图

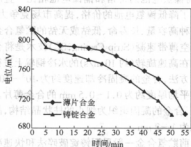


图4 两种样品 1C 放电图

根据图3和图4的结果可以看出,真空速凝薄带合金的放电容量和平台电位均明显好于铸态合金,原因是SC工艺在急冷凝固时,凝固时间短,宏观偏析少,组织均匀。通过SC工艺可得到均质的组织,平台的平坦性得到改善,合金吸放氢量大、容量高。

表1 电化学测试结果

| 试样 | 中值电位 /V | 比容量 /mA·h·g ⁻¹ | C ₃₀₀ :C _{max} /% | 活化次数 |
|------|------------|------------------------------|--|------|
| 薄片合金 | 0.892 | 327 | 0.91 | 3 |
| 铸态合金 | 0.887 | 309 | 0.82 | 3 |

表1为两种工艺合金的电化学性能测试结果。根据表1的测试结果看出,真空速凝合金的最大放电容量(327 mA·h/g)明显大于铸态合金电极的最大容量(309 mA·h/g),且二者有一样的活化性能,均为3次即可达到最大容量。根据文献[3]结果,快淬法可明显改善合金的电化学循环稳定性并使放电电压平台更加平坦,但导致起始活化速度慢,放电容量降低。快淬对放电电压平台高低的影响随合金成分的不同而改变。由此可以看出SC工艺和快淬工艺有较为明显的不同,它可改善快淬导致的初始活化速度慢、放电容量降低等弊端。

3.3 大电流放电的结果比较

图5为两种合金在6C放电曲线,真空速凝合金在高倍率放电的情况下其平台电压以及容量均好于铸态合金,有明显的改善。

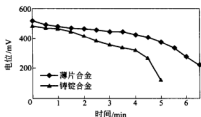


图5 两种样品6C放电图

贮氢合金用作动力电池,倍率放电能力是关键的性能指标,高倍率放电能力是贮氢合金放电的动力学问题,一般认为,贮氢合金实现高倍率放电必须具备两个条件:一是氢在贮氢合金中的扩散要快;二是合金表面电催化活性要好,电荷转移速度要大,即交换电流密度要大。传统熔铸贮氢合金所制备电极,其放电过程主要受氢在合金本体和表面扩散控制,扩散系数增大,放电性能提高,而当扩散系数一定时,合金组织晶粒细化有助于改善放电性能^[1]。SC工艺由于获得粒度均匀、比表面积大的细小晶粒,有效增加合金反应表面,促进氢的扩散,改善了合金动力学性能。

3.4 循环寿命的影响

3.4.1 电极循环寿命的测试

将三电极构成的电池系统用计算机控制的自动充放电仪进行1C循环充放电测试,结果发现两种合金具有同样的活化性能,但当循环到90周以上时,铸态合金样品的衰减开始大于薄片合金的样品。由于该系统为开口电池,数据未能准确反映实际合金的寿命情况。但是,结果显示真空速凝薄片工艺改善了贮氢合金的循环稳定性,延长使用寿命,和快淬工艺有类似的结果。为了准确的研究真空速凝薄片合金的寿命,将该产品做成电池实际测量。

3.4.2 成品电池的循环寿命测试

将本试验的真空速凝薄带合金制备成合金粉送电池厂加工为动力电池,型号为SC2800。1C恒流充电限时72 min; $-\Delta V$ 或0斜率:0.01;搁置20 min以20000 mA限压;0.9 V恒流放电。循环400次,测试结果见图6和图7。

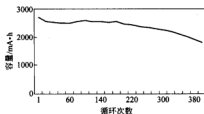


图6 1C充电7C放电循环寿命图

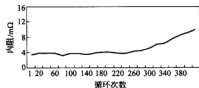


图7 1C充电7C放电内阻变化图

该结果完全符合目前动力电池的市场要求,已经达到了实用化的要求;而采用的铸态合金的电池,在相同放电制度下循环寿命为196周。

4 结论

(1) SEM分析表明,真空速凝薄片合金有细小的晶粒组成,成分均匀;而铸态合金的晶粒粗大,且有明显的杂相析出。

(2) 真空速凝合金的最大放电容量(327 mA·h/g)比铸态合金电极的最大容量(309 mA·h/g)有明显增大,真空速凝合金电极充放电循环稳定性优于铸态合

金电极,同时还具有较好的高倍率充放电能力。

(3) 采用 SC 工艺,既能够克服熔体快淬法和气体雾化法在贮氢合金制备中的容量低、活化慢的缺点,又有效解决了低钴合金的循环寿命问题,可生产出高电化学稳定性的低钴 AB_5 型贮氢合金,合金的综合性能完全达到实用化、产业化的要求,有望成为目前最为理想的贮氢合金制备方法。

参考文献

- 1 崔焜,曾庆学,张维玉,等. 贮氢电极合金产业化关键技术研究. 电源技术,1999,4: 215~217
- 2 经海,张曙光,张少明,等. 气雾化低钴贮氢 AB_5 型合金的电化学性能和 Rietveld 分析. 稀有金属,2001,25(4): 247~251
- 3 李传健,王新林,李楠梅,等. 快淬 AB_5 型贮氢合金研究. 金属功能材料,1998,15(5): 218~221
- 4 Will Ems J J G. Metal hydride electrodes stability of $LaNi_5$ related compounds. Philips J. Research, 1984, 39: 1~4
- 5 魏为华,余成洲. 提高 $MH-Ni$ 电池放电电压平台的途径. 电池,1996,26: 189~191
- 6 经海,郭宏,朱学新,等. 特种工艺方法制备储氢合金评述. 稀有金属,2004,28:243~247
- 7 李平,王新林,赵韦人,等. 低钴无钴贮氢合金研究进展. 电池,2002,32(4): 238~241
- 8 周志刚,等. Co 含量对 $LaNi_5$ 贮氢合金电性能的影响. 电源技术,1997,21(4): 151~155
- 9 Sakai T, Yoshinaga H, Miyamura H, et al. Rechargeable hydrogen batteries using rare-earth-based hydrogen storage alloys. Alloys Comp., 1992, 180: 37~54
- 10 林玉芳,王新林,张羊换. 快淬低钴 AB_5 型贮氢合金的研究及产业化前景. 新材料产业,2003,(10): 41~44

铬盐清洁新工艺中富铁渣用作脱硫剂的研究^{*}

杨文刚 张 梅 王习东

(北京科技大学)

齐 涛 初景龙

(中国科学院过程工程研究所)

摘 要: 采用铬盐清洁新工艺铁渣,制成常温脱硫剂。在固定床反应器中考察氧化铁含量、空速、铬离子浓度和反应温度对脱硫效果的影响。结果表明,随着氧化铁含量、铬离子浓度和反应温度的提高,脱硫效率提高;随着空速的增加,脱硫效率降低;同时本文还对再生后的脱硫剂性能进行了研究,发现再生后的脱硫剂脱硫效率随脱硫次数的增加而降低。

关键词: 铁渣 脱硫剂 常温脱硫 再生

Study on the Rich Ferric Slag Used as Desulfurizer in the Clearing Process of Chromite

Yang Wengang Zhang Mei Wang Xidong

(University of Science and Technology Beijing)

Qi Tao Chu Jinglong

(Institute of Process Engineering, Chinese Academy of Sciences)

Abstract: In this paper, room temperature desulfurizers using the slag in the clearing process of chromite are prepared. And the desulfurization and regeneration behaviors are investigated by changing concentration of ferric and chromate, space velocity or temperature. The sulfur capacity increases with the increasing of the Fe_2O_3 content, reaction temperature and $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ content. At the same time, the sulfur content decreases with the increasing of the regeneration times.

Keywords: ferric slag desulfurizer desulfurization at room temperature regeneration

1 引言

铬盐工业是无机盐工业的一个重要分支。传统的有钙或无钙焙烧法耗能严重,对环境污染大,且产生的铬渣是世界上最主要的重金属污染源之一。中科院过程工程研究所成功开拓了低温亚熔盐液相氧化—反应/分离耦合强化—介质再生循环—资源全组分深度利用的铬化工清洁生产集成技术^[1-5],此工艺降低了反应温度,减少了耗能和环境的污染,且渣量与传统工艺相比有了大幅度的下降,渣中的氧化铁含量达到了40%以上,总铬含量低于0.5%。但是目前此工艺产生的铁渣,含有一定量的铬、钾和镁等杂质元素,导致目前还是很难有效利用。

由于此工艺是在强碱(KOH)下反应,从而使渣中的氧化铁具有很高的活性,完全可以用于气体脱硫。氧化铁常温下脱除 H_2S 反应的主要机理如下^[6,7]:



用活性铁渣脱硫反应速度快,并且以废治废、价格低廉。因此,本研究以铬盐清洁新工艺的铁渣为主要原料制备氧化铁系脱硫剂,同时讨论氧化铁含量、空速、铬离子浓度和反应温度对脱硫效果的影响。

2 实验

2.1 实验装置

实验流程见图1。反应器为 $\phi 10\text{ mm} \times 60\text{ mm}$ 的玻

^{*} 国家自然科学基金资助项目(No. 50234040, No. 50425415)。

璃管,采用超级恒温水浴控制反应器温度。

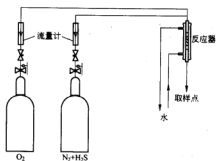


图1 实验装置流程图

2.2 脱硫剂制备

本实验采用清洁新工艺铁渣(河南振兴化工厂),其成分如表1所示,用一定浓度的溶胶做黏结剂,并添加一定量扩孔剂,经压机压成柱状,100℃下干燥1 h。

表1 铁渣主要成分(%)

| ΣK | Al | Si | ΣCr | Mg | Fe |
|-----|-----|-----|------|-----|---------|
| 5~6 | 3~5 | 4~7 | <0.5 | 7~8 | 25~35.8 |

2.3 实验条件

实验条件见表2。

表2 实验中所选择的条件

| 温度/℃ | 压力/MPa | 空速/h ⁻¹ | 粒径/mm | 高径比 | 进口浓度/g·m ⁻³ |
|-------|--------|--------------------|-----------|-----|------------------------|
| 30~70 | 0.1 | 1000~3000 | 0.15~0.28 | 3:1 | 151.48 |

实验前将柱状脱硫剂破碎筛分,取粒径在0.15~0.28 mm的脱硫剂进行脱硫实验。试验中H₂S气体为标准气体(北京氮普北分气体工业有限公司,载气为氮气),出口H₂S浓度分析使用西南化工研究院设计生产的WDL-94型微量硫分析仪。实验中采用自动控制,仪器每5 min自动取样分析。当出口H₂S浓度大于1 mg/m³时,认为脱硫剂穿透,停止反应。

3 结果与讨论

3.1 氧化铁含量对脱硫效率的影响

现场铁渣中,由于原料的改变其铁含量会有一定的变化,但是氧化铁含量的高低对脱硫剂的脱硫性能有重要的影响。图2为不同铁含量时脱硫剂的穿透曲线。从图中可以看出氧化铁含量越高,脱硫效果越好。从反应式(1):



可知,氧化铁含量的增加,参与反应的活性氧化铁量的增加,从而脱硫性能提高。

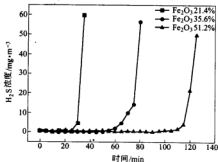


图2 不同氧化铁含量时脱硫剂的穿透曲线

3.2 空速对脱硫效率的影响

不同空速下脱硫剂的脱硫穿透曲线见图3。结果表明,空速越低时脱硫效果越好。这是由于空速低,气体在反应器内停留时间长,H₂S与脱硫剂接触的时间也就越长,有利于脱硫反应的发生,从而提高了硫容。

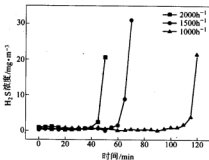
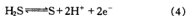


图3 不同空速对脱硫剂穿透曲线的影响

3.3 脱硫剂中铬离子浓度的影响

因为脱硫剂的主要原料来自铬铁矿反应后的铁渣,所以渣中的铬离子浓度对脱硫效果有一定影响。把成型后的脱硫剂在不同浓度的重铬酸钾溶液中浸渍24 h,然后检测脱硫效果,见图4。从图中可以看出,随着重铬酸钾浓度的增加其穿透硫容增加。这是因为脱硫时发生了如下反应:



上述两个反应的标准电极电势为 $\varphi^\ominus(\text{H}_2\text{S}/\text{S}) = -0.141 \text{ V} < \varphi^\ominus(\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}/\text{Cr}^{3+}) = 1.33 \text{ V}^{[8]}$,所以重

铬酸钾会把硫化氢氧化,脱硫效率增加。

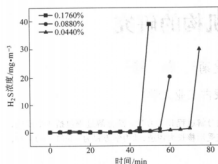


图4 不同重铬酸钾浓度时脱硫剂的穿透曲线

3.4 反应温度的影响

图5结果表明,随着脱硫温度的升高,脱硫效率逐渐增加。说明反应温度的升高有利于气体的扩散,使 H_2S 与脱硫剂充分接触,有利于硫化反应的发生,从而使脱硫效率得到提高。这是由于温度的升高有利于气体向脱硫剂内部的扩散,从而脱硫剂吸收的硫化氢增加,脱硫效率增加。

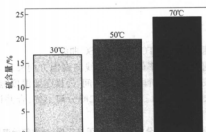


图5 不同温度下脱硫剂的穿透容量

3.5 再生反应

脱硫剂的再生条件为:脱硫剂穿透后,通入氧气24 h,使脱硫剂再生。本文研究了脱硫剂一次和二次再生后的脱硫曲线,如图6所示。从图中可以看出,再生后的脱硫效率小于新鲜脱硫剂,且随着再生次数的增加,其脱硫效率下降。这是由于再生后,脱硫剂上会有单质硫的存在,使脱硫剂的比表面积降低(如表3所示),不利于硫化氢向脱硫剂内部扩散,从而使脱硫效率下降。

表3 脱硫剂的比表面积(m^2/g)与脱硫次数关系

| 新鲜脱硫剂 | 一次脱硫后 | 二次脱硫后 | 三次脱硫后 |
|-------|-------|-------|-------|
| 60.8 | 54.1 | 40.7 | 20.3 |

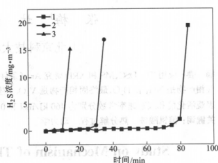


图6 再生后的脱硫剂穿透曲线

1—新鲜脱硫剂的穿透曲线;
2,3—一次和二次再生后的穿透曲线

4 结论

- (1) 亚熔盐液相氧化后的铁渣可以作为脱硫剂,且具有很好的脱硫效果。
- (2) 随着氧化铁含量,铬离子浓度和反应温度的提高,脱硫效率提高。
- (3) 随着空速的增加脱硫效率降低。
- (4) 再生后的脱硫剂脱硫效果变差,且随着再生次数的增加,脱硫效率降低。

参考文献

- 1 郑诗礼,等. 铬酸钾的清洁生产方法. 中国发明专利. 专利申请号:01141683.1,申请日期:2001-10-08
- 2 杨仁春,李佐虎,张鑫. 一种清洁生产铬酸钡晶体的新方法. 中国发明专利. 专利申请号:00102750.6,申请日期:2000-02-22
- 3 郑诗礼. 铬盐清洁生产工艺液相氧化过程的基础研究与优化:[博士学位论文]. 北京:中国科学院过程工程研究所,2000,1~120
- 4 王万平. 铬盐清洁生产工艺的铁路综合利用及零排放:[博士学位论文]. 北京:中国科学院过程工程研究所,2003,1~100
- 5 郑礼胜,等. 铁渣稳定化研究. 现代化工,1999,19(3):31~33
- 6 叶敏东,王国兴等. 干法脱硫化氢技术进展. 湖北化工,1995,2:39~41
- 7 杨旭,童仕唐. 常压氧化铁脱硫剂研究进展. 煤气与热力,2002,22(4):326~328
- 8 天津大学. 无机化学. 北京:高等教育出版社,1992

偏钒酸铵热分解机构的研究

张梅¹ 林勤¹ 徐爱菊¹ 郭锋²

(1 北京科技大学 2 内蒙古工业大学)

摘要: 应用 TG、DSC、MS 和 XRD 研究 Ar 气条件下偏钒酸铵热分解过程和动力学。热分解过程包括 4 个反应, 气相产物是 NH_3 和 H_2O , 最终固相产物是 V_2O_5 。生成 V_2O_5 反应受形核长大控速, 动力学方程为 $-\ln(1-a) = kt$, 表观活化能和表观速率常数分别为 460 kJ/mol 和 0.0344 s^{-1} 。

关键词: 偏钒酸铵 热分解过程 动力学

Study on Mechanism of Thermal Decomposition of NH_4VO_3

Zhang Mei¹ Lin Qin¹ Xu Aiju¹ Guo Feng²

(1 University of Science and Technology Beijing 2 Inner Mongolia University of Technology)

Abstract: The mechanism and process of thermal decomposition of NH_4VO_3 in Ar were investigated by TG, DSC, MS and XRD at 25–450°C. The process includes four reactions and evolves NH_3 and H_2O . The X-ray pattern of final product matches with that of V_2O_5 in ASTM. The reaction of forming V_2O_5 is controlled by nucleation and nuclei growth with a kinetic equation $-\ln(1-a) = kt$, and apparent activation energy of 460 kJ/mol and apparent rate constant of 0.0344 s^{-1} are obtained.

Keywords: NH_4VO_3 process of thermal decomposition kinetic

1 引言

偏钒酸铵热分解在不同条件下可以获得钒的各种氧化物, 如 V_2O_5 、 V_2O_4 、 V_6O_{13} 、 VO_2 、 V_2O_3 和 VO 等^[1]。它们在化工、能源等领域有广泛的应用, 研究它们生成机构和最佳工艺条件有重要理论和实际应用价值^[2,3]。

本文应用 TG(热重分析)、DSC(扫描量热分析)、MS(质谱分析)和 XRD(X 射线衍射分析)研究 Ar 气条件下偏钒酸铵热分解过程和动力学。

2 实验方法

偏钒酸铵来自市售化学纯的产品。在德国 NET-ZSCH STA409 上 Ar 气流量 50 mL/min 测定偏钒酸铵热分解过程的失重和热效应。气体产物通过 ThermoStar 质谱分析。固相产物结构分析采用日本理学 D/Max-RB 型旋转阳极 X 射线衍射仪, $\text{CuK}\alpha$ 靶, 40 kV , 300 mA , 扫描参数为 $0.04^\circ/\text{step}$, $2^\circ/\text{min}$ 。应用 DSC 差热扫描曲线研究动力学。

3 实验结果

3.1 TG 和 DSC 热分析

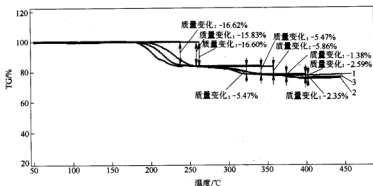
图 1 和图 2 分别为 $5^\circ/\text{min}$ 、 $10^\circ/\text{min}$ 、 $20^\circ/\text{min}$

升温速率测定的 TG 曲线和 DSC 曲线。

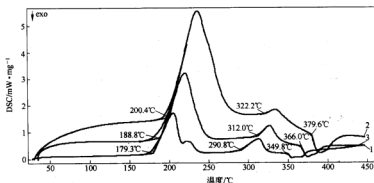
随着升温速率的增加, 曲线向高温方向移动。偏钒酸铵热分解各阶段的温度区间、外推起始温度、热效应和失重率见表 1。因第一、二峰分离不好, 合并计算给出。

表 1 偏钒酸铵热分解各阶段的温度区间、外推起始温度、热效应和失重率

| 升温速率 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ | 温度区间 $^\circ\text{C}$ | 外推起始温度 $^\circ\text{C}$ | 热效应 $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$ | 失重率/% |
|--|--------------------------|----------------------------|---------------------------------------|-------|
| 5 | 150–230 | 179.3 | 498.1 | 16.62 |
| | 230–320 | 290.8 | 149.8 | 5.47 |
| | 320–450 | 349.8 | -57.28 | 1.38 |
| 10 | 150–250 | 188.8 | 485.9 | 15.83 |
| | 250–340 | 312.0 | 86.77 | 5.47 |
| | 340–450 | 366.0 | -49.89 | 2.59 |
| 20 | 150–280 | 200.4 | 466.4 | 16.60 |
| | 280–350 | 322.2 | 23.68 | 5.86 |
| | 350–450 | 379.6 | -53.47 | 2.35 |

图1 NH_4VO_3 在不同升温速率下的 TG 曲线

1—5°C/min; 2—20°C/min; 3—10°C/min

图2 NH_4VO_3 在不同升温速率的 DSC 曲线

1—5°C/min; 2—20°C/min; 3—10°C/min

3.2 质谱分析

图3为10°C/min升温速率的下TG、DSC和质量数为17(NH_3)和18(H_2O)的质谱曲线。

质量数为14(N)、16(O)、28(N_2)、2(H_2)在整个热分解过程中均未检测到,表明在各反应阶段气体产物

都只有 NH_3 和 H_2O 。

3.3 结构分析

表2表明在Ar气下偏钒酸铵热分解最终固相产物是 V_2O_5 。

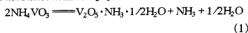
表2 420°C Ar气下偏钒酸铵热分解固相产物衍射谱

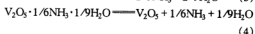
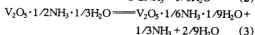
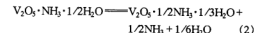
| 固相产物 | <i>d</i> | 5.743 | 4.366 | 4.080 | 3.405 | 2.877 | 2.760 | 2.687 | 2.610 |
|---|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | <i>I/I₀</i> | 37 | 80 | 20 | 100 | 50 | 20 | 12 | 30 |
| V_2O_5 ASTM(09-0387) | <i>d</i> | 5.760 | 4.380 | 4.090 | 3.400 | 2.880 | 2.760 | 2.687 | 2.610 |
| | <i>I/I₀</i> | 40 | 100 | 35 | 90 | 65 | 35 | 16 | 40 |

4 偏钒酸铵热分解反应

根据图1—图3的热分析结果,可推断Ar气下偏

钒酸铵热分解生成 V_2O_5 ,由四步反应组成:





四步反应的气相产物均为 NH_3 和 H_2O , 与图 3 质

谱分析结果一致。此外, 反应(1)的理论失重率为 11.10%, 反应(2)的理论失重率为 5.53%, 反应(1) + 反应(2)的总理论失重率为 16.63%, 与热重分析实际测定的失重率一致(见表 1)。反应(3)的理论失重率为 4.92%, 与热重分析测定结果接近(见表 1)。反应(4)的理论失重率为 2.61%, 与热重分析测定结果接近(见表 1)。

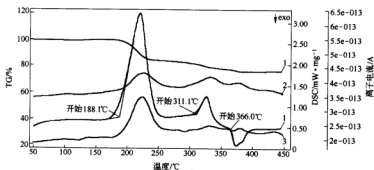


图 3 NH_4VO_3 以 $10^\circ\text{C}/\text{min}$ 升温速率的 TG-DSC 曲线(1)和质量数分别为 18(2)、17(3)的质谱曲线

四步反应总理论失重率为 24.15%, 与热重分析测定结果符合($5^\circ\text{C}/\text{min}$, 23.47%; $10^\circ\text{C}/\text{min}$, 23.89%; $20^\circ\text{C}/\text{min}$, 24.81%)。

5 生成 V_2O_5 反应动力学

应用 DSC 研究反应动力学是基于反应进行的程度与反应热效应成正比, 即与 DSC 曲线下的面积成正比, 因此反应的变化率 α 可表示成 $\alpha = H_t/H_\infty$ 。其中, H_t 为 t 时刻的反应热; H_∞ 为总反应热。

根据动力学质量作用定律和阿伦尼乌斯(Arrhenius)公式, 可得到动力学基本方程:

$$da/dt = A \exp(-E/(RT)) f(a) \quad (5)$$

$$\text{或 } da/dT = (A/\Phi) \exp(-E/(RT)) f(a) \quad (6)$$

分离变量积分得:

$$g(a) = \int da/f(a) = \text{ART}^2/(\Phi E(1-2RT/E)) \exp(-E/(RT)) \quad (7)$$

式中 A ——指前因子;

E ——反应活化能;

T ——绝对温度;

R ——气体常数;

Φ ——升温速率。

其中, $f(a)$ 和 $g(a)$ 是取决于反应机制的 α 函数, 表 3 列出包括相界反应、扩散、形核长大等各种反应机制的函数 $f(a)$ 和 $g(a)$ 的形式^[4]。

当 $2RT/E \ll 1$ 时, 式(7)简化为:

$$g(a) = (\text{ART}^2/(\Phi E)) \exp(-E/(RT)) \quad (8)$$

其对数积分方程为:

$$\ln[g(a)/T^2] = \ln(\text{AR}/(\Phi E)) - (E/R) \cdot (1/T) \quad (9)$$

将 DSC 曲线上获得生成 V_2O_5 和反应(4)过程的 T 和 α 数据(表 4), 应用式(9)与表 3 已知 41 种反应机制相应的函数 $g(a)$, 在计算机上进行线性拟合。根据相关系数和偏差大小确定反应机制, 由直线斜率计算出反应表现活化能。

表 3 动力学机理函数

| 机 理 | 微分形式 $f(a)$ | 积分形式 $g(a)$ | r 值 |
|-------|-------------------------------|-----------------|---|
| 形核和长大 | $(1/r)(1-a)[-\ln(1-a)]^{1-r}$ | $[-\ln(1-a)]^r$ | 1/4, 1/3, 2/5, 1/2, 2/3, 3/4, 1, 3/2, 2, 3, 4 |
| 幂函数法则 | $(1/r) a^{1-r}$ | a^r | 1/4, 1/3, 1/2, 1, 3/2, 2 |
| 指数法则 | $(1/r)a$ | $\ln a^r$ | 1, 2 |
| 枝状核生长 | $a(1-a)$ | $\ln[a/(1-a)]$ | |
| 相界反应 | $(1-a)^r/(1-r)$ | $1-(1-a)^{1-r}$ | 1/2, 2/3 |
| 化学反应 | $(1/r)(1-a)^{1-r}$ | $1-(1-a)^r$ | 1/2, 2, 3, 4, 1/4, 1/3 |
| 化学反应 | $(1/2)(1-a)^3$ | $(1-a)^{-2}$ | |

续表 3

| 机 理 | 微分形式 $f(a)$ | 积分形式 $g(a)$ | r 值 |
|-------|---|-------------------------|-------|
| 化学反应 | $(1-a)^2$ | $(1-a)^{-1}-1$ | |
| 化学反应 | $2(1-a)^{3/2}$ | $(1-a)^{-1/2}$ | |
| 化学反应 | $(1/2)(1-a)^{-2/3}$ | $(1-a)^{-1}$ | |
| 抛物线法则 | $(1/2)a^{-1}$ | a^2 | |
| 二维扩散 | $[-\ln(1-a)]^{-1}$ | $a + (1-a)\ln(1-a)$ | |
| 二维扩散 | $(1-a)^{1/2}[1-(1-a)^{1/2}]^{-1}$ | $[1-(1-a)^{1/2}]^2$ | |
| 二维扩散 | $4(1-a)^{1/2}[1-(1-a)^{1/2}]^{1/2}$ | $[1-(1-a)^{1/2}]^{3/2}$ | |
| 三维扩散 | $(3/2)(1-a)^{2/3}[1-(1-a)^{1/3}]^{-1}$ | $[1-(1-a)^{1/3}]^2$ | |
| 三维扩散 | $6(1-a)^{2/3}[1-(1-a)^{1/3}]^{1/2}$ | $[1-(1-a)^{1/3}]^{3/2}$ | |
| 三维扩散 | $(3/2)[(1-a)^{-1/3}-1]^{-1}$ | $1-2a/3-(1-a)^{2/3}$ | |
| 三维扩散 | $(3/2)(1+a)^{2/3}[(1+a)^{1/3}-1]^{-1}$ | $[(1+a)^{1/3}-1]^2$ | |
| 三维扩散 | $(3/2)(1-a)^{4/3}[(1-a)^{-1/3}-1]^{-1}$ | $[(1-a)^{1/3}-1]^2$ | |

表 4 第四步反应在不同温度下的反应变化率 α

| T/K | 638 | 643 | 648 | 653 | 658 | 663 | 668 | 673 |
|----------|---------|---------|--------|--------|--------|--------|--------|--------|
| α | 0.01394 | 0.10095 | 0.3273 | 0.5666 | 0.7708 | 0.9146 | 0.9758 | 0.9962 |

计算机拟合结果(图 4)表明, $g(a) = [\ln(1-a)]$ 转变指数 $n=1$ 的形核长大机制具有最大的相关系数(0.9927)和最小偏差(<0.0001)。因此,偏钒酸铵热分解反应(4)生成 V_2O_5 的反应动力学方程为:

$$-\ln(1-a) = kt \quad (10)$$

式中 k ——反应表观速率常数, $k = 0.0344s^{-1}$;

t ——反应时间。

由(图 4)计算反应表观活化能 $E = 460$ kJ/mol, 表观活化能较高。这是由于反应物和产物的晶体结构有较大的差别,属于改建重排列的相变类型,一般活化能值高达 350 kJ/mol 以上。^[5]

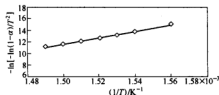
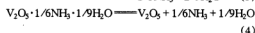
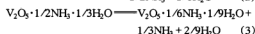
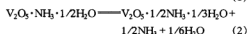
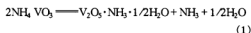


图 4 动力学机构计算拟合结果(相关系数 0.9927, 标准偏差 0.0001)

6 结论

(1) Ar 气下偏钒酸铵热分解生成 V_2O_5 由四步组成, 气相产物是 NH_3 和 H_2O :



(2) 生成 V_2O_5 反应 $V_2O_5 \cdot 1/6NH_3 \cdot 1/9H_2O \longrightarrow V_2O_5 + 1/6NH_3 + 1/9H_2O$ 的动力学方程为 $-\ln(1-a) = kt$, 属转变指数 $n=1$ 的形核长大机制, 反应表观速率常数为 $0.0344s^{-1}$, 反应表观活化能 460 kJ/mol。

参考文献

- Murphy D W, Christian P A, Disalvo F J J. Electrochem. Soc., 1992, 145(10): 2054-2060
- Lin Qin, Du Yuansheng, Liu Renmin, et al. Rare Metals, 1993, 12 (1): 34-38
- Vonsack V, Dahn J R. J. of Power Sources, 1989, 26: 461-465
- Lin Qin, Chen Ning, Liu Renmin, et al. Journal of Univ. of Sci. and Tech. Beijing, 1997, 4(2): 34-37
- Habashi F. Principles of Extractive Metallurgy. Gordon and Breach, Science Publishers, Inc., 1969: 264, 194

TiO₂ 纳米流体的导热系数测定

金 翼 苍大强 宗燕兵 杨 蕾

(北京大学)

Ding Yulong Wen Dongshen

(Institute of Particle Science and Engineering, University of Leeds, LS2 9JT, UK)

摘 要: 制备了不同百分比的 TiO₂ 纳米流体,同时测定了不同百分比浓度纳米流体的对流换热系数变化情况,对纳米流体导热系数提高的机理进行了探讨。

关键词: TiO₂ 纳米颗粒 纳米流体 导热系数

Measurement of the Thermal Conductivity of TiO₂ Nanofluids

Jin Yi Cang Daqiang Zong Yanbing Yang Lei

(University of Science and Technology Beijing)

Ding Yulong Wen Dongshen

(Institute of Particle Science and Engineering, University of Leeds, LS2 9JT, UK)

Abstract: This paper reports an investigation into the thermal conductivity of TiO₂ nanofluids. The nanofluids were prepared with two step method. The effects of nanoparticle concentration are experimentally studied. The mechanisms of thermal conductivity enhancement are analyzed.

Keywords: TiO₂ nanoparticles nanofluids thermal conductivity

1 引言

自1995年美国Argonne国家实验室的Choi^[1]等人提出了纳米流体的概念以来,围绕着纳米流体强化传热方面,国内外的研究人员分别测定了不同种类,不同体积分数的纳米流体的导热系数^[2,3]。研究结果表明,在液体中加入了纳米颗粒,能够显著的提高液体的导热系数,显示了纳米流体在强化传热方面的广阔前景。

近年来,大量的研究工作围绕着纳米流体强化换热开展。Pak和Cho^[4]测量了Al₂O₃-水以及TiO₂-水纳米流体在湍流情况下的Nu的变化情况,此外,Xuan和Li^[5]以及Wen和Ding^[6]都对纳米流体的强化换热能力进行了研究。但是,目前诸多的固-液两相流理论模型都只适用于宏观的毫米或者微米级的固体大颗粒,在纳米流体中的固体纳米颗粒受到了布朗运动,颗粒与颗粒之间,颗粒与液体之间,以及颗粒与固体壁面之间的相互作用力,这些都是宏观理论模型没法涉及到的,因此这些理论还不足以用来解释纳米流

体导热系数变化的机理。本次实验工作中,通过两步法制备了稳定悬浮液的TiO₂纳米流体,并测定了不同百分比含量的纳米流体导热系数的变化值,通过比较以往的一些工作结果,对纳米流体导热系数的变化进行了探讨。

2 实验

2.1 实验装置

物质的导热系数就是描述物质中原子运动情况的物理量,对于液体而言,由于液体本身存在着自然对流和强制对流,影响测量结果。因为对于处理重力场的液体,只要液体内部存在着温度梯度就不可避免地会引起液体的自然对流,所以要在液体中实现纯导热系数精确测量过程是很难办到的。纳米流体的导热系数采用美国Decagon设备公司KD2热物性测量仪来测定。该测量仪是采用瞬态热线法原理来测量流体的导热系数。

2.2 实验样品的制备

本次实验所有的纳米流体采用两步法制备,即将直径约为 21 nm 的二氧化钛纳米颗粒(AEROXIDE TiO₂ P25, 德国, SEM 如图 1 所示)与 pH=11 的水直接混合,搅拌混合均匀后,再放置于超声波水浴振荡以及用 Dyno-mill (Willy A. Bachofen Ltd., 瑞士)进行研磨,从而使得纳米颗粒较好的分散在流体中,并形成稳定的悬浮液。纳米流体中颗粒的尺寸采用 Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Ltd., 英国)来测量,本次实验中纳米流体的平均颗粒尺寸为 95 nm。在本次实验中,为了比较相同颗粒尺寸的纳米流体在不同浓度下的对流换热系数变化情况,先制备出较浓悬浮液,再用相同 pH 值的水将流体分别稀释为质量分数为 1.0%、2.5% 和 4.9% 的 3 种溶液。用 Zetasizer Nano ZS 再次测量 3 种被稀释样品的平均颗粒尺寸,发现样品的尺寸没有发生较明显的变化。

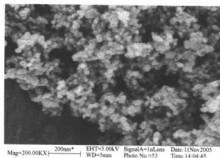


图1 纳米 TiO₂ 颗粒的 SEM 照片

3 结果与讨论

3.1 导热系数的提高

图 2 所示为纳米流体的浓度对流体导热系数的影响,并将这个实验结果与现有的经典固液两相流导热系数理论模型(Hamilton & Crosser 公式)^[7]比较:

$$k_{eff} = k_f \left[\frac{k_p + (n-1)k_f - (n-1)\phi(k_f - k_p)}{k_p + (n-1)k_f + \phi(k_f - k_p)} \right] \quad (1)$$

式中, k_{eff} 、 k_f 和 k_p 分别表示两相流、流体以及颗粒的导热系数; n 用 $n = 3/\Psi$ 来表示, Ψ 表示球形度,对于球形颗粒, $n = 1$; ϕ 表示两相流中颗粒的体积分数。

实验结果显示出加入 TiO₂ 纳米颗粒可以明显提高流体的导热系数,而颗粒浓度的变化对于纳米流体的导热系数也有着很明显的影 响,即颗粒浓度越大,流体的导热系数也越大,比较 H-C 模型可以看出,目前的宏观模型是无法用于预测纳米流体导热系数。实验结果比 S. M. S Murshed^[8] 的实验结果要小,纳米颗粒的

尺寸不同可能是造成这一现象的主要因素(Murshed 实验中使用的颗粒尺寸约为 15 nm)。

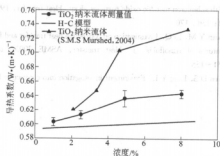


图2 纳米流体导热系数随浓度的变化

3.2 机理分析

从以上结论来看,宏观的两相流理论模型不能用于预测纳米流体导热变化。固体颗粒的导热系数比液体大几个数量级,是纳米流体导热系数较高的主要原因。同时由于悬浮液中存在布朗运动,使得悬浮液中的纳米颗粒或者小的纳米颗粒团之间能够有直接的能量传输,也就说通过颗粒运动,在固体之间进行能量传输,从而大幅提高了纳米流体的导热系数。而 H-C 公式是假设悬浮液中颗粒是相对静止的。

4 结论

(1) 采用两步法制备 TiO₂ 纳米流体,通过调节悬浮液的 pH 值的方法,可以制备出长期稳定悬浮的纳米流体。颗粒表面形成的双电层是影响悬浮液稳定性的一个主要因素。

(2) 在液体中加入纳米颗粒之后可以有效地提高液体的导热系数,强化其换热能力,同时悬浮液中颗粒的浓度是影响纳米流体导热系数的一个重要影响因素。而目前的固-液两相流公式无法预测纳米流体的导热系数值,液体中颗粒的布朗运动以及颗粒间的作用力也是影响纳米流体导热系数的因素。

参考文献

- Choi S U S. Enhancing thermal conductivity of fluids with nanoparticles. In: Eds. Siginer D A, Wang H P. Developments Applications of Non-Newtonian Flows, FED-vol. 231/MD-vol. 66, ASME, New York, 1995: 99~105
- Masuda H, Ebata A, Teramae K, Hishinuma N. Alteration of thermal conductivity and viscosity of liquid by dispersed by ultra-fine particles(dispersion of γ -Al₂O₃·SiO₂ and TiO₂ ultra-fine particles), Netsu Bassai (Japan) 1993, (4): 227~233
- Eastman J A, Choi S U S, Li S, Thompson L J, Lee S. Enhanced thermal conductivity through the development of nanofluids. In:

- 1996 Fall Meeting of the Materials Research Society (MRs), Boston, USA, 1996, 3-11
- 4 Pak, Cho. Hydrodynamic and heat transfer study of dispersed fluids with submicron metallic oxide particles. *Exp. Heat transfer*, 1998, 11: 150-170
 - 5 Xuan Y M, Li Q. Investigation on convective heat transfer and flow features of nanofluids. *J. Heat transfer, ASME* 2003, 125: 151-155
 - 6 Wen D S, Ding Y L. Experiment investigation into convective heat transfer of nanofluids at the entrance region under laminar flow conditions. *Int. Journal of Heat and Mass Transfer*, 2004, 47: 5181-5188
 - 7 Hamilton R L, Crosser O K. Thermal conductivity of heterogeneous two component systems. *I & EC Fundamentals*, 1962, 1: 187-191
 - 8 Marshed S M S, Leong K C, Yang C. Enhanced thermal conductivity of TiO_2 - water based nanofluids. *Int Journal of Thermal Sciences*, 2005, 44: 367-373

WSi₂ 基陶瓷材料的研究

韩欢庆^{1,2} 卢惠民¹ 邱定蕃¹

(1 北京科技大学 2 钢铁研究总院安泰公司)

摘要: WSi₂ 具有熔点高、导电率高等特点,可能用于铝电解惰性阴极材料。本文用自蔓延高温合成法制备了 WSi₂ 粉,并在氢气保护下烧结得到较为致密的 WSi₂ 及 WSi₂-TiB₂ 复合材料。结果表明,WSi₂ 基复合材料比 TiB₂ 更易于烧结致密,而 WSi₂ 及 WSi₂-TiB₂ 复合材料的导电性能满足铝电解阴极材料的要求。

关键词: 二硅化钨 铝电解 惰性阴极 复合材料

Research on WSi₂-based Ceramic Materials

Han Huangqing^{1,2} Lu Huimin¹ Qiu Dingfan¹

(1 University of Science and Technology Beijing 2 Central Iron and Steel Research Institute)

Abstract: WSi₂ is a candidate material for inert cathode in aluminium electrolysis because of its many super characteristics, such as high melting temperature, excellent electrical conductivity. The WSi₂ powder has got by SHS method, and WSi₂-based ceramic has sintered in the Ar. The results show that WSi₂-based composites are easy to be sintered and the electrical conductivity of WSi₂ and WSi₂-TiB₂ composites is enough for inert cathode in aluminium electrolysis.

Keywords: WSi₂ aluminium electrolysis inert cathode composite

1 引言

随着大容量铝电解槽的不断涌现,炭阴极材料已无法满足设计要求。尤其是铝电解过程中环保的要求、节能的要求,使高性能、实用的惰性阴极材料的研究也变得十分急迫。二硼化钛(TiB₂)具有熔点高、导电率高、硬度大、耐熔融铝液和冰晶石熔体的侵蚀等特点,是铝电解惰性阴极的首选材料。但由于其熔点高和扩散系数低而难以烧结致密,同时由于化学键特性的差异,在烧结过程中其晶粒沿 c 轴方向的生长速度显著高于其他方向,导致晶粒异常长大使材料性能劣化,从而限制了推广应用^[1-3]。因此,开发可工业化应用的新型导电陶瓷材料,是铝电解阴极材料领域急需解决的难题。

二硅化钨(WSi₂)与常见的二硅化钼(MoSi₂)均属四方晶系,化学性能也特别相似,但导电性强于 MoSi₂,如表 1 所示^[4-5]。王兆文等研究了 TiB₂-MoSi₂ 阴极材料的组织结构及性能^[6,7],结果发现,MoSi₂ 能明显促进 TiB₂ 的烧结。WSi₂ 易于烧结,可能解决 TiB₂ 难以烧结致密的难题,同时还具有良好的抗氧化性能和抗腐蚀性能。可见,WSi₂ 及 WSi₂-TiB₂ 复合材料有可能成为新一代铝电解阴极用导电陶瓷材料。

表 1 WSi₂ 与 MoSi₂ 的性能比较

| 材料 | 密度 /g·cm ⁻³ | 熔点 /℃ | 电阻率 /μΩ·cm | 抗拉强度/MPa | | 显微硬度 /MPa |
|-------------------|---------------------------|----------|---------------|----------|-------|--------------|
| | | | | 20℃ | 1000℃ | |
| WSi ₂ | 9.25 | 2165 | 12.6 | 585 | 35 | 10531 |
| MoSi ₂ | 6.24 | 2030 | 21.6 | 1130 | 395 | 7210 |

2 试验方法

试验所用二硅化钨(WSi₂)粉为自蔓延高温合成法生产。在分别添加质量分数为 10%、30%、50% 的 TiB₂ 后,加入适量的酒精用球磨湿混法混合均匀,烘干后装入橡胶膜中经冷等静压成型。成型压力为 200 MPa。在氢气保护气氛中分别于 1750℃、1800℃、1850℃、1900℃ 烧结 1 h。

用阿基米德法测量材料的密度,用搭桥法测量材料的电阻率,日本理光 Regaku D/MaxIIIB 型 X 射线衍射仪(CuKα 线)进行粉体的物相分析,用 Hitachi S-450 型扫描电镜进行形貌观察。

3 试验结果与分析

3.1 二硅化钨粉体的制备

W-Si 化合物存在多种形态,最常见的为 WSi₂ 和

W_3Si_3 ,如图1所示。但 W_3Si_3 的抗金属液腐蚀的能力较弱,应尽量避免其存在。作者用自蔓延高温合成法成

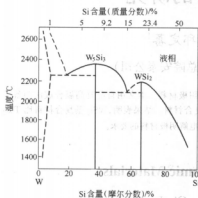


图1 W-Si系统相图

功制备单相 WSi_2 ,如图2所示。所生成的 WSi_2 粉末颗粒细小,在 $1\sim 3\mu m$ 之间,为准球体状,与原料钨粉的形貌十分相近,是比较明显的扩散反应的特征,如图3所示。细小的颗粒大多团聚在一起,且有部分颗粒因连接长大形成的不规则的长条状,说明在反应过程中也有局部温度较高的现象。用球磨机破碎后,粉体的平均粒径为 $4\mu m$ 。

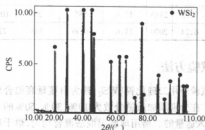


图2 WSi_2 的XRD图谱

3.2 WSi_2 及 WSi_2-TiB_2 复合材料的性能研究

WSi_2 烧结性能较好,在 $1750^\circ C$ 烧结1h相对密度达到98%。但添加 TiB_2 后复合材料的烧结性能明显下降,且随着 TiB_2 含量的增多复合材料的相对密度下降幅度增大。提高烧结温度可明显提高复合材料的致

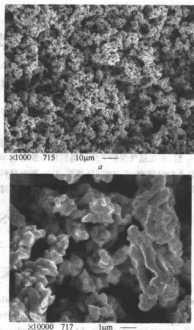


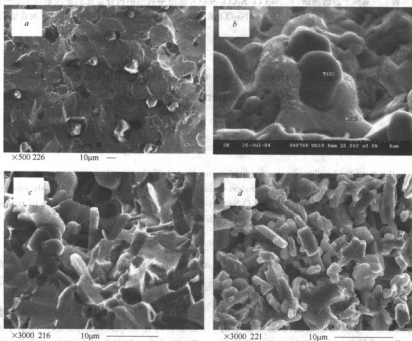
图3 生成的 WSi_2 颗粒形貌不同放大倍数的SEM照片

密度,当 TiB_2 含量为50%时,在 $1900^\circ C$ 烧结1h后复合材料相对密度达到98%,完全满足使用要求,可见 WSi_2-TiB_2 复合材料比 TiB_2 的更容易烧结致密。另外,从随着 TiB_2 添加量的增加,在材料相对密度相近的情况下,材料的电阻率增大,说明 WSi_2 的导电性要比 TiB_2 好。复合材料的性能如表2所示。 WSi_2 和 TiB_2 的相互作用是很明显的。一方面, WSi_2 明显地降低了 TiB_2 的烧结温度,因为 WSi_2 相主要是围绕在 TiB_2 复颗粒的周围或是颗粒交界处,并且有效地阻止了 TiB_2 颗粒的长大,且两相材料结合紧密,无裂纹或明显的空隙存在,如图4a,b所示。另一方面,当 TiB_2 相增多时,其择优长大现象明显,颗粒大多呈长棒状,长棒状颗粒的搭桥作用十分明显,如图4c,d所示,从而使复合材料的烧结性能明显下降。另外,长棒状颗粒的拉断和拔出效应对增强复合材料的力学性能有很好的作用。

WSi_2 及 WSi_2-TiB_2 复合材料的导电性能较好,如表2中所示,完全满足铝电解阴极用材料的要求。但材料与金属铝液的润湿性及抗铝液和冰晶石电解液腐蚀的能力有待于进一步研究。

表 2 WSi₂ 及 WSi₂-TiB₂ 复合材料的相对密度及导电性能

| 材料成分 | 1750℃ 烧结 1 h | | 1800℃ 烧结 1 h | | 1850℃ 烧结 1 h | | 1900℃ 烧结 1 h | |
|---|--------------|---------------------------------|--------------|---------------------------------|--------------|---------------------------------|--------------|---------------------------------|
| | 相对密度 /% | 电阻率 / $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ | 相对密度 /% | 电阻率 / $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ | 相对密度 /% | 电阻率 / $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ | 相对密度 /% | 电阻率 / $\mu\Omega\cdot\text{cm}$ |
| WSi ₂ | 98 | 28 | 99 | 25 | | | | |
| WSi ₂ + 10% TiB ₂ | 91 | 84 | 94 | 63 | 98 | 46 | 99 | 37 |
| WSi ₂ + 30% TiB ₂ | 86 | 108 | 90 | 81 | 93 | 73 | 98 | 68 |
| WSi ₂ + 50% TiB ₂ | 82 | 125 | 85 | 110 | 88 | 103 | 96 | 92 |
| TiB ₂ | | | | | 81 | 165 | 84 | 142 |

图 4 不同成分 WSi₂-TiB₂ 复合材料的断面口形貌a—WSi₂ + 10% TiB₂; b—WSi₂ + 30% TiB₂; c—WSi₂ + 30% TiB₂; d—WSi₂ + 50% TiB₂

4 结论

(1) 用自蔓延高温合成方法制备了颗粒细小的、无杂质相的 WSi₂ 粉末。

(2) WSi₂-TiB₂ 复合材料比 TiB₂ 更易于烧结致密, WSi₂-50% TiB₂ 复合材料在 1900℃ 烧结 1 h 后材料的致密度达到 96%, 而相同工艺下 TiB₂ 的相对密度只达到 84%。

(3) WSi₂ 及 WSi₂-TiB₂ 复合材料的导电性能完全满足铝电解阴极材料的要求。

参考文献

- 邱竹贤. 铝电解槽惰性阴极材料的研究进展. 轻金属, 1991, (1): 1-4

- 邱竹贤. 铝电解槽惰性阴极和惰性阳极材料的研究进展. 轻金属, 2001, (9): 30-34
- 刘业翔. 铝电解槽阳极与可湿润性阴极的研究与开发进展. 轻金属, 2001, (5): 28-29
- 李荣久. 陶瓷-金属复合材料. 北京: 冶金工业出版社, 2004: 299-302
- 周飞. MoSi₂ 和 WSi₂ 相结构和性能的电子理论研究. 硅酸盐学报, 2000, 28(5): 462-464
- 王兆文, 孙淑萍, 李冰, 邱竹贤. MoSi₂ 对二硫化钛惰性阴极材料性能的影响. 东北大学学报, 1999, 20(6): 619-621
- 王兆文, 高炳亮, 邱竹贤. 改进的二硫化钛基阴极耐蚀性的研究. 轻金属, 2001, (12): 35-37

电化学方法制备钐铁合金的探讨

赵进宣 郭兴敏

(北京大学)

摘 要: 实验采用氧离子渗透膜法,从 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ 熔渣中利用阴极合金化的原理制备出钐-铁合金。原电池形式为:石墨| Sn-C | $\text{ZrO}_2(\text{MgO})$ | $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3(\text{熔})$ | Fe-Cr-Al 。实验结果表明,控制合适的电解条件,可以制备出钐铁合金。

关键词: 氧离子渗透膜 原电池 熔渣 电化学还原

Discuss On the Preparation of Samarium and Iron Alloy by Electrochemical Methods

Zhao Jinxuan Guo Xingmin

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: In this paper Sm-Fe alloy was obtained from molten $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ slag by means of cathode-alloying through oxygen-ion-permeable membrane galvanic short-circuit method. The galvanic cell employed in the experiment was as follows: graphite rod| Sn-C | $\text{ZrO}_2(\text{MgO})$ | $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3(\text{molten})$ | Fe-Cr-Al rod. The experimental results showed that under the appropriate conditions Sm-Fe alloy can be produced by electrolysis through solid ion membrane.

Keywords: oxygen-ion-permeable-membrane galvanic cell molten slags electrochemical reduction

1 引言

稀土是元素周期表中 15 个镧系元素再加上铈和钇共计 17 个金属元素的总称。稀土是世界上公认的战略物质。我国是世界上稀土储量最大、品种最全的资源大国,稀土资源的储量约占世界的 80%。我们应该搞好稀土开发应用,把资源优势转化为经济优势。

稀土及其合金在光、磁、电领域应用具有特殊的能量转换、传输、存储功能,因而通过对稀土原料的加工,目前已形成稀土永磁材料、稀土发光材料、稀土超导材料和稀土原子能材料等一批新型功能材料,这些材料因为无污染高性能而被称为“绿色材料”,已经或者将要在电子信息、海洋、生物技术和生理医疗等领域发挥巨大的作用^[1]。

目前制备稀土合金的主要方法有还原扩散法^[2]、粉末冶金法、HDDR 法^[3]、快淬黏结法和熔盐电解法。还原扩散法的优点是以金属氧化物代替金属单质作原料,降低了成本,所用设备简单,但缺点是还原剂和还原产物不能分离。粉末冶金法以金属单质为原料,成本高,流程长,这是它的主要缺点。HDDR 法目前还不能制得各向异性钐铁氮磁粉。中国用快淬黏结法^[4]生产磁体起步较晚,其工艺技术和快淬机还未成熟,产品

质量和性能尚差。由于氧化钐属于变价氧化物,阴极和阳极间钐离子不断循环,导致电解效率很低,因此对熔盐电解法制备钐铁合金的研究很少。

针对目前现状,本文尝试采用氧离子渗透膜法^[5],1000℃时在 $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3$ 体系中来电解沉积 Sm-Fe 合金。相对于以上方法,它不但可以阻止钐离子循环,而且还可以将还原剂和还原产物隔离开来。为了获得钐铁合金,本文进行了一系列相关实验。

2 实验研究

实验采用的原电池形式:石墨| Sn-C | $\text{ZrO}_2(\text{MgO})$ | $\text{Sm}_2\text{O}_3\text{-Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3(\text{熔})$ | Fe-Cr-Al 。如图 1 所示,含钐的氧化物熔渣是一种离子熔体,离子膜将阳极 Sn-C 熔体与阴极(氧化物熔渣)隔离,组成电解体系。当给两极施加电压后,熔渣中的氧离子(O^{2-})通过离子膜向阳极侧迁移,金属离子(Sm^{3+} , Fe^{2+})则向阴极迁移,在电极处分别发生电极反应。阳极反应为 $\text{O}^{2-} + [\text{C}] \rightarrow \text{CO} + 2\text{e}^-$; 阴极反应为 $\text{Sm}_2\text{O}_3 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Sm}^{2+} + 3\text{O}^{2-}$, $\text{Sm}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sm}$ 。这样熔渣中的氧被脱除,而相关金属元素钐被还原出来。

实验装置如图 2 所示。

离子熔体由 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{:K}_2\text{CO}_3\text{:Sm}_2\text{O}_3 = 1:1:0.15$

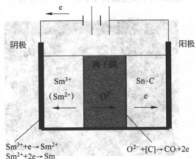


图1 实验原理图

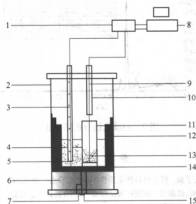


图2 实验装置示意图

- 1—CHI1140 型电化学分析仪；2—刚玉坩埚；3—刚玉保护管；
4—锡碳熔体；5—石墨阳极；6—耐火材料；7—Ar 入口；
8—计算机系统；9—铁铬铝丝；10—刚玉保护管；
11—ZrO₂(MgO)管；12—刚玉坩埚；13—流样；
14—Al 液；15—控温热电偶系统

(摩尔比)，电解温度为 1000℃；阴极是铁铬铝丝，阳极是纯度为 99.99% 的高纯碳。其中：Na₂CO₃ 和 K₂CO₃ 为分析纯试剂。采用一端封闭的 MgO 稳定的 ZrO₂ 固体电解质管作氧离子渗透膜，其中含 2.1 wt% MgO，内径 12 mm，壁厚 1 mm，长 58 mm。实验在高纯氩气氛下进行实验。

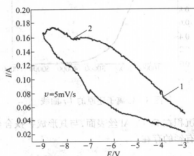
上海辰华仪器公司的 CHI1140 型电化学分析仪在线采集实验，电化学数据控制电位的范围是 ±10 V，电流的范围是 ±2 A。

3 实验结果与讨论

为了了解钕离子开始还原的电压，测量了 Sm₂O₃-Na₂CO₃-K₂CO₃ 渣系中的钕氧化物还原过程的循环伏安曲线，如图 3 所示。

从图 3 可以看出，当阴极以 5 mV/s 速度扫描至

-4 V 时(1)，电流迅速升高，这可以认为是由于 Sm³⁺ 在阴极上还原为 Sm²⁺ 而引起的，即 $\text{Sm}^{3+} + e \rightarrow \text{Sm}^{2+}$ ；当扫描至 -7.85 V 时(2)，电流又一次增大，这可以认为是由于 Sm²⁺ 还原成单质 Sm 而引起的，即 $\text{Sm}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Sm}$ 。

图3 铁电极在 Na₂CO₃-K₂CO₃-Sm₂O₃ 渣系中的循环伏安图

电解反应阻力与电极电阻阻力是一个串联电路，为了消除电极电阻所具有的电压降，实验采用了两电极短路，测得的电流和电压的关系如图 4 所示，其斜率为电极电阻。

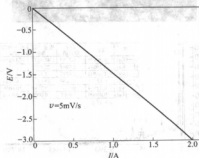
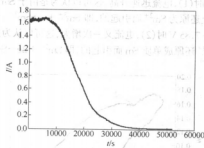


图4 外加电压和电流的关系

根据欧姆定律 $R = \frac{U}{I}$ ，计算得电极电阻是 1.5 Ω。从图 3 可以看到，第一个拐点处电流是 0.08 A，第二个拐点处电流是 0.16 A，根据闭合电路欧姆定律 $U = E + IR$ ，计算得 $\text{Sm}^{3+} + e \rightarrow \text{Sm}^{2+}$ 反应的还原电位是 3.88 V， $\text{Sm}^{2+} + 2e \rightarrow \text{Sm}$ 反应的还原电位是 7.61 V。

图 5 是在 8.5 V 恒电压条件下测得的电流和时间的关系。可以看出在两电极电压差的推动下，氧离子不断的通过氧离子膜向阳极迁移，与阳极中的碳结合生成 CO。随着电解时间的增加，离子熔体中的氧离子浓度不断减小，那么电流也随之不断的减小，使钕元素不断的还原。

实验结束后，最后对电解还原后的铁铬铝丝电极进行扫描电镜分析，如图 6 和图 7 所示，发现有少量钕

图5 钐离子还原的 $I-t$ 曲线

被还原沉积在 Fe-Cr-Al 丝表面, 与其形成钐铁合金, 而铝中没有钐的存在。

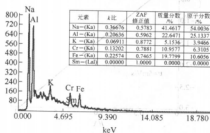
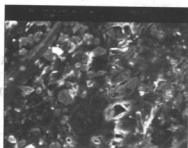


图6 扫描电镜分析结果 I

这是因为, 合金的生成热与元素的电负性之差有关系。电负性之差越大, 合金的生成热越负, 生成的合金越稳定^[12]。钐的电负性是 1.17, 铁的电负性是 1.83, 铝的电负性是 1.61, 钐和铁的电负性之差是 0.66, 铝和钐的电负性之差是 0.44, 钐和铁的电负性之差要大于钐和铝的电负性之差, 所以钐铁合金较钐铝合金稳定。

4 结论

(1) 在 1000℃ 下, 采用氧离子渗透膜从 $\text{Na}_2\text{CO}_3\text{-K}_2\text{CO}_3\text{-Sm}_2\text{O}_3$ 中可以还原出金属钐, 并与 Fe-Cr-Al 丝形成合金, 其还原电压分别为 $\text{Sm}^{3+} + e \rightarrow \text{Sm}^{2+}$: 3.88 V; $\text{Sm}^{2+} + e \rightarrow \text{Sm}$: 7.61 V。

(2) 还原出的钐金属易于和铁结合形成钐铁合金。

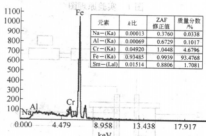
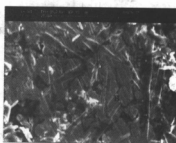


图7 扫描电镜分析结果 II

参考文献

- 1 庚晋, 子刚. 稀土材料的重要作用. 有色设备, 2002, (6)
- 2 李卓棠, 吴佩芳. 还原扩散法制备 NdFeB 磁体工艺研究. 上海大学学报(自然科学版), 1998, 1(1)
- 3 林国标. 用 HDDR 法制取 $\text{Sm}_2\text{Fe}_{17}\text{N}$ 磁粉再化时的新现象. 稀有金属, 1997, 21(6)
- 4 周寿增, 等. 稀土永磁材料及应用. 北京: 冶金工业出版社, 1995
- 5 高运明. 无行染短路还原法提纯的基础研究. [博士学位论文]. 北京: 北京科技大学, 2000
- 6 柯琴芳, 等. 在二甲苯中电化学制备钐钴合金. 中国稀土学报, 2004
- 7 Takahisa Iida, Toshiyuki Nobira, Yasuhiko Ito. Electrochemical formation of Sm and Co alloys by codeposition of Sm and Co in a molten $\text{LiCl-KCl-SmCl}_2\text{-CoCl}_2$ system. Electrochimica Acta, 2003, 48: 2517-2521
- 8 Zurek K, McGuinness P J, Kobe S. Bonded Sm-Fe-N materials produced via attritor milling and HDDR. Journal of Alloys and Compounds, 1999, 289: 265-269
- 9 Yuan Dingsheng, Liu Yingliang, Liu Guankun, Tong Yexiang. Electrodeposition of Ti-Co alloy films in dimethylsulfoxide. Journal of The Electrochemical Society, 2004, 151(11): C749-C751
- 10 Atasunsyan A G., Seryugin A N. Electrochemical of samarium from mixtures of rare earth metals. Hydrometallurgy, 1997, 44: 255-259
- 11 Kozeko A, Yamamoto, Otsuka C. Electrochemical of rare earth fluoride molten salts. Journal of Alloys and Compounds, 1993, 193: 44
- 12 Golken N A. Statistical Thermodynamics of Alloys. New York: Plenum Press: 255-275

NaCl-2CsCl 熔盐体系中 NdCl_3 阴极过程

肖赛君 焦树强 朱鸿民

(北京大学)

摘 要: 研究了 873 K 下 NaCl-2CsCl 熔盐体系中 NdCl_3 在钨微电极上的电化学行为。实验结果表明, Nd^{3+} 在钨电极上是一个两步还原过程: $\text{Nd}^{3+} + e = \text{Nd}^{2+}$, $\text{Nd}^{2+} + 2e = \text{Nd}$ 。且为不可逆过程。

关键词: NdCl_3 阴极过程 循环伏安法 方波法

Cathodic Process of NdCl_3 in NaCl-2CsCl Melt

Xiao Saijun Jiao Shuqiang Zhu Hongmin

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: Electrochemical properties of NdCl_3 were investigated on tungsten electrode at 873 K. The cathodic process of Nd^{3+} takes place in two steps, $\text{Nd}^{3+} + e = \text{Nd}^{2+}$, $\text{Nd}^{2+} + 2e = \text{Nd}$. The electrode reactions are non-reversible.

Keywords: NdCl_3 cathodic process SWV CV

1 引言

目前,在处理核废料的方法中,高温熔盐处理被人们视为是一种比较有前途的方法^[1,2]。高温熔盐处理法是将核废料溶解在卤化物熔盐体系中,选择合适的电化学条件,锕系元素将被还原并从核废料中分离出来。高温熔盐处理法有高的辐射稳定性、形成强复合物的能力、化学反应的高速率^[3]、核废料不会增殖^[4]等优点。由于核废料中稀土元素和锕系元素的化学和电学性质很相似,在熔盐中难以分离,所以我们有必要对两族元素的化学和电学性能进行研究。前人已研究过 LiCl-KCl 共晶体系和 CaCl_2 -KCl 体系中的锕系元素和镧系元素的研究^[5-7]。 NaCl -2CsCl 由于有较高的氧化物溶解度等特点,被认为是比较有前景的熔盐体系。

本文选用了 NaCl-2CsCl 熔盐体系,采用循环伏安和方波法研究了 NdCl_3 的电化学行为。

2 实验

所用的药品 NaCl 和 CsCl 都是分析纯。配好摩尔比为 1:2 的 NaCl 和 CsCl 放置在刚玉坩埚中。真空下升温至 573 K 维持 2 h,然后在 Ar 气氛下升温至 873 K。

电化学实验采用三电极体系。实验中工作电极是直径为 0.1 mm,石英侧面密封的平面钨电极 ($7.8 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$)。对极是直径为 6 mm 的高纯石墨杆。参比电极为 Ag/AgCl (AgCl 的摩尔分数为 4%)。参比电极

用相对 Cl_2/Cl^- 进行了标定,实验中相对于 Ag/AgCl 的电极电势都转换为相对于 Cl_2/Cl^- 。

3 结果与讨论

图 1 为 NdCl_3 浓度为 $3.74 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$ 的 NaCl-2CsCl 熔盐的循环伏安曲线。

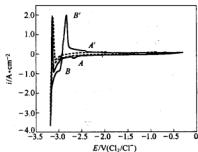


图 1 873 K 时 NaCl-2CsCl 熔盐的循环伏安曲线
(NdCl_3 : $3.74 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^3$; 工作电极:
钨 ($7.85 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$); 扫描速度: 0.1 V/s)

在图 1 中,虚线对应的循环伏安曲线是没有加 NdCl_3 ,对照背景,可以看到有两个阴极峰 A 和 B 出现,但是第一个阴极峰 A 对应的溶解峰 A' 不明显。而且第二个阴极峰 B 也不太明显,不是一个完整的峰。由于在本研究中采用的是 NaCl-2CsCl 熔盐体系,像

Cs⁺这样比较大的碱金属离子的引入会导致铈的氯化物络合物变得更加稳定,会使得 $\text{Nd}^{3+}/\text{Nd}^{2+}$ 和 Nd^{2+}/Nd 的电极电势向负移动,所以在图1中第二个峰B的不完整是由于 Nd^{2+}/Nd 的电极电势的负移后,和碱金属的析出电极电势比较接近,受碱金属析出影响而导致的。因此,本文认为在 $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$ 熔盐体系中,选用铈电极作为工作电极时, Nd^{3+} 的阴极过程为两步反应,反应过程如下: $\text{Nd}^{3+} + e = \text{Nd}^{2+}$, $\text{Nd}^{2+} + 2e = \text{Nd}$ 。

通过不同的扫描速度对第一个峰进行了专门的研究,循环伏安图谱如图2所示。

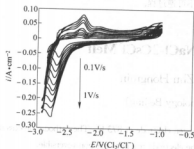


图2 873 K时 $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$ 熔盐不同扫描速度下的循环伏安曲线

($\text{NdCl}_3: 3.74 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^2$; 工作电极: 铈 ($7.85 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$))

从图2中,可以看到第一个峰的阴极峰和对应的阳极峰的峰电流不对称,阳极峰电流远远小于阴极峰电流。由此可以推断 Nd^{3+} 被还原成 Nd^{2+} 后,在没有被氧化之前有相当一部分 Nd^{2+} 又转化成了其他物质,反应为 $3\text{Nd}^{2+} = 2\text{Nd}^{3+} + \text{Nd}$,所以当电极电势在 -2.9 V 折回时,只剩下少量的 Nd^{2+} 存在于熔盐中,阳极峰电流就会小于阴极峰电流。参考 Wu 等人^[8] 研究铈金属在 $\text{LiCl}-\text{KCl}-\text{NdCl}_3$ 熔盐中的溶解的结果,对于 $2\text{Nd}^{3+} + \text{Nd} = 3\text{Nd}^{2+}$,他们计算出此反应的平衡常数为 2×10^{-4} ,指出此反应易于向左进行,即 Nd^{2+} 在此熔盐体系中是不稳定存在的,也与以上推断吻合。

另外,从图2中,可以观察到随着扫描速度的增大,阴极峰的电极电势会相应的向负移动。表明此电极过程为得失一个电子的不可逆过程。

采用方波法对 Nd^{3+} 的阴极过程进行了方波图谱的研究,如图3所示。

从图3可以看出,有两个峰A和B,表明 Nd^{3+} 的阴极过程为两步,进一步验证了循环伏安法的结论。

4 结论

873 K时在 $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$ 熔盐体系中, NdCl_3 的阴极

过程为两步析出,反应为: $\text{Nd}^{3+} + e = \text{Nd}^{2+}$, $\text{Nd}^{2+} + 2e = \text{Nd}$ 。第一步为不可逆过程,即电子转移为控速步骤,且 Nd^{2+} 在熔盐体系中不稳定存在。

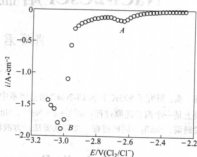


图3 873 K时 $\text{NaCl}-2\text{CsCl}$ 熔盐的方波曲线

($\text{NdCl}_3: 3.24 \times 10^{-4} \text{ mol/cm}^2$; 工作电极: 铈 ($7.85 \times 10^{-5} \text{ cm}^2$); 频率: 20 Hz)

参考文献

- 1 Sekimura Y, Hijikata T, Kinoshita K, et al. Measurement of standard potentials of actinides (U, Np, Pu, Am) in $\text{LiCl}-\text{KCl}$ eutectic salt and separation of actinides from rare earths by electrorefining. *Journal of Alloys and Compounds*, 1998, 271-273: 592-596
- 2 Yousey Gohar. Fusion solution to dispose of spent nuclear fuel, transuranic elements, and highly enriched uranium. *Fusion Engineering and Design*, 200, 58-59: 1097-1101
- 3 Skiba O V, Bychkov A V, Vavilov S K. Chemistry of uranium, plutonium and other fuel components in molten chlorides of alkaline metals
- 4 Spent Fuel Processing in Mark-IV and Mark-V Electrorefiners to Date
- 5 Castillejo Y, Bermejo M R, Pardo R, et al. Use of electrochemical techniques for the study of solubilization processes of cerium-oxide compounds and recovery of the metal from molten chlorides. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2002, 522: 124-140
- 6 Castillejo Y, Bermejo M R, Berredo E, et al. Solubilization of rare earth oxides in the eutectic $\text{LiCl}-\text{KCl}$ mixture at 450°C and in the equimolar $\text{CaCl}_2-\text{NaCl}$ melt at 550°C . *Journal of Electroanalytical chemistry*, 2003, 545: 141-157
- 7 Cordoba G, Cernavina C. An electrochemical study of samarium ions in the molten eutectic $\text{LiCl}-\text{KCl}$. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2004, 572: 145-151
- 8 Wu I, Zhu H, Seto Y. The mechanism of the dissolution of Nd and the electrode reaction in eutectic $\text{LiCl}-\text{KCl}$, NdCl_3 melts. In: *Proceedings of the Ninth International Symposium on Molten Salt, The Electrochem. Soc. Proc. Series*, Pennington, NJ, 1994: 504

液相还原制备纳米 NbN 粉末[●]

张威峰 马春红 杨 梅 孙根生 朱鸿民

(北京科技大学)

摘 要: 在液氨介质中,通过液相还原反应,制备得到纳米氮化铌粉末。X 衍射分析表明制备的氮化铌为立方晶体。透射电镜表明制备粉末的粒度为 20~50 nm。经过一定温度真空热处理后,粉末由非晶转变为晶体结构。BET 分析表明,在晶体转化过程中比表面积在 10~30 m²/g 范围内变化。

关键词: 纳米氮化铌 比表面积 热处理 无定型 晶体

Nano-NbN Powder Synthesized by Liquid Reduction

Zhang Weifeng Ma Chunhong Yang Mei Sun Gensheng Zhu Hongmin

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: Nano-NbN powder were produced by reduction method in liquid ammonia. X-ray diffractometry patterns indicated that the product powder is cubic phase NbN. TEM image showed that the sample consisted of particles with the diameters of 20-50 nm. After heat-treatment under vacuum at certain temperatures, the powder transformed into nanocrystal from amorphous. BET analysis showed the change of surface area between 10 and 30 m²/g.

Keywords: nano-NbN area surface heat-treatment amorphous crystal

1 引言

过渡金属氮化物有着很好的理化性质,例如高熔点、低电阻、化学稳定性好、超强的硬度、金属质的电子超导能力,而广泛应用于很多领域^[1]。在这些过渡金属氮化物中,氮化铌有着高的硬度(40 GPa)^[2],高熔点(2204℃)^[3],高温下化学稳定性好^[4],以及优良的超导能力^[5]。因此,人们把它应用于扩散阻滞层^[6]、超导电缆^[6]、高分辨率 X 射线低温探头^[7]以及在活性环境下用做飞机保护层^[8]。

现行氮化铌的制备方法大部分是在高温下直接合成。Miki 等在 1300℃ 下机械合金球磨法制备出纳米结晶 NbN^[9]。在氮气气氛下自蔓延燃烧合成也可以合成出 NbN^[10]。将 Nb 箔置于包含 NH₃ 和 NH₄Br 的电解液中电解,将电解产物继续焙烧制备出单相的 NbN^[11]。在通有 N₂ 或 NH₃ 的气氛下于 800℃ 加热的纳米尺度的金属颗粒可以制备出纳米 NbN^[12]。

将无定型的 Nb₂O₅ 在 650~800℃ 下直接氮化 3~8 h 可以制备出高比表面的 NbN^[13]。Troitskiy 等在氮气气氛下进行等离子微波放电 H₂ 还原 NbF₅,制备出了 10~70 nm 的单相 NbN^[14]。Ma Jianhua 等于 380℃

下在高压釜中用苯热还原合成得到立方状的纳米 NbN^[15]。

本文介绍了一种适宜工业化的制备纳米 NbN 简便合成路径。在液氨溶剂中,用钠与五氯化铌反应,然后过滤去除副产物,制备出非晶态的细微纳米颗粒。对产物进行低温(≤1000℃)热处理,得到单一相的纳米 NbN 粉末。考察了热处理温度变化对产物性质的影响。

2 实验方法

在手套箱中将 Na(北京金龙化学试剂有限责任公司,99.5%)和 NbCl₅ 按摩尔比 5:1 称量,分别装反应瓶两侧,移出手套箱后将反应瓶连接到氨气源,在室温下 NH₃ 与 NbCl₅ 进行气固反应。与氨气源保持压力平衡后,将反应系统移到 -45℃ 的低温仪中(ModelFP-50-MV, Julabo, Germany)凝聚一定量的液氨使 Na 和 NbCl₅ 溶解完全。将钠氨溶液通过反应瓶连接管缓慢注入盐氨溶液进行混合均相反应^[16]。对反应所得到的粉末进行液氨洗涤过滤,在过滤片上收集到黑色产物粉末。对收集到的粉末进行 200~1000℃ 的真空热处理。

● 国家自然科学基金资助项目(No. 50374007)。

对所得到的粉末进行X射线衍射分析其物相结构(MXP21VHF, MAC Science Co., Ltd., Japan)。透射电镜分析形成颗粒的形貌和粒径(H-800, Hitachi, Japan), 粉末比表面用高速自动比表面与孔隙度分析(NOVA 4000, America)。氧、氮含量测定使用TC-403 氧氮联合测试仪(Leco Corporation St. Joseph, Michigan, USA)。先在手套箱中将粉末试样用镊子装好称重, 装于密封瓶中。在分析进行之前再将瓶子打开, 避免长时间暴露于空气影响氧的测试。

3 结果与讨论

3.1 XRD 分析

图1a-c分别为制备粉末未经热处理、600℃热处理

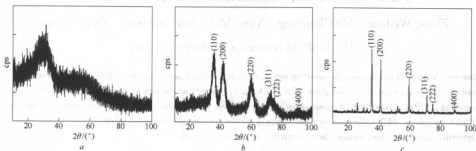


图1 制备粉末的X射线衍射图

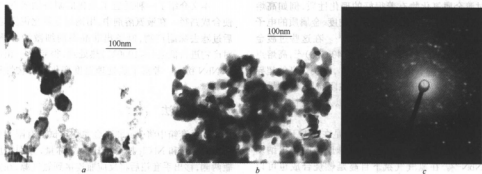


图2 制备粉末的TEM图

3.3 BET 分析

图3为粉末经过不同温度的热处理后比表面积变化图。可以看出, 随着热处理温度的不断提高, 600℃以前基本不变, 600℃到700℃比表面积增加, 700℃以后, 随着热处理温度升高比表面积减少。随着温度的升高, 晶体内发生了原子的重新排列和相的变化, 在低温阶段, 晶格发育不全, 缺陷较多, 晶粒生长阻力相对

和1000℃热处理粉末的X射线衍射图, 对比来看, 随着热处理温度的提高, 制备的粉末晶形发生了变化, 从非晶逐渐转变为晶体。图1b、c中的6个衍射峰与面心立方NbN(J89-5007)衍射特征峰均相一致, 与晶面(110)、(200)、(220)、(311)、(222)、(400)均相对应。

3.2 TEM 分析

用透射电镜对试样进行颗粒大小、粒度分布和形貌观察。图2a为未经过热处理粉末的TEM图, 颗粒相互连接。图2b为1000℃热处理后粉末的透射电镜图, 表明基本的粒子尺寸为20~50 nm。图2c为1000℃热处理选区电子衍射图, 其电子衍射图谱是由不连续衍射斑点组成的同心圆环, 为典型的晶体结构。

小, 晶体逐渐发育, 因此比表面积随着温度升高增大。随着热处理温度进一步升高, 形核已经完成, 晶格发育完全, 结构趋于稳定, 晶粒逐渐长大, 造成比表面积降低。

3.4 元素分析

表1为热处理随温度后粉末O、N元素分析结果。对比XRD可知, 粉末中主要以Nb、N元素为主。○是

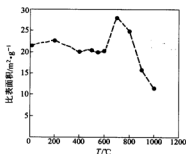


图3 BET随热处理温度的变化

由于粉末极细微,活性较高,在空气中吸收所致。对重量分析结果进行分子折合得到对应元素原子比,可见粉末中Nb:N接近于1:1。而且经过800℃后,N含量略有减少。

表1 热处理后O、N元素分析结果

| 热处理温度/℃ | 元素分析结果(质量分数/%) | | | 对应原子比 Nb:N:O |
|---------|----------------|-------|-------|-----------------|
| | O | N | Nb | |
| 500 | 9.86 | 11.60 | 78.54 | 1.00:0.97:0.73 |
| 550 | 10.60 | 11.50 | 77.90 | 1.00:0.98:0.79 |
| 700 | 10.20 | 11.70 | 78.10 | 1.00:0.99:0.76 |
| 800 | 8.80 | 12.20 | 79.00 | 1.00:1.02:0.65 |
| 900 | 10.30 | 10.60 | 79.10 | 1.00:0.88:0.76 |
| 1000 | 9.20 | 10.40 | 80.40 | 1.00:0.86:0.66 |

4 结论

通过液相还原法制备得到无定型结构的纳米粉末,经过600℃热处理,粉末晶化成立方结构。TEM表

明粉末颗粒尺度位于20~50 nm,用BET测试分析了颗粒晶化过程比表面的变化,随着热处理温度升高,中间出现一最大值。对O、N元素分析结果进行原子比折合,接近于1:1。

参考文献

- Niewa R, Duda F J. Chem. Mater., 1998, (10): 2733
- Benkhaloul M, Martinez E, et al. Surface and Coatings Technology, 2004, 180~181: 178~183
- Toth L E. Transition Metal Carbides and Nitrides. New York: Academic Press, 1971
- Hotovy I, Breks D, Smanek R. Phys. Stat. Sol., 1997, 161: 97
- Geballe T H, Matthias B T, Remeika J P, Glogston A M, Compton V B, Maits J P, Williams H J. Physics, 1966, 2: 293
- Dietrich M. IEEE Trans. Magn. Mag., 1985, 21: 455
- Rando N, Pascock A, Foden C, Dordrecht A V, Lumley J, Creira C. J. Appl. Phys., 1993, 73: 5093
- Hayes K S, Zebinsky J S, Walck S D. Thin Solid Films, 1997, 303: 238
- Miki M, Yamasaki T, Ogino Y. Mater. Trans., JIM, 1992, 33: 839~844
- Bancalga V, et al. Journal of Alloys and Compounds, 1998, 266: 201~206
- Wade T, Crooks R M, Garza E G, Smith D M, Willis J O, Coulter J Y. Chem. Mater., 1994, (6): 87~92
- Chen X Z, Dye J L, Eick H A, Elder S H, Tsai K L. Chem. Mater., 1997, (9): 1172~1176
- Li Yaogang, Gao Lian. Journal of the American Ceramic Society, 2003, 86: 1205~1207
- Troitskiy et al. Journal of Nanoparticle Research, 5(2003)521-8
- Ma Jianhua, et al. Journal of Alloys and Compounds, 2005, 389: 296~298
- Zhu H, Donald R Sadoway. J. Mater. Res., 2001, (16): 2544

纳米钽粉的制备及其晶体结构*

马春红 张威峰 杨 梅 孙根生 朱鸿民

(北京科技大学)

摘 要: 将均相还原制备的粒径为 20~60 nm 的钽粉进行 500~900℃ 热处理后,进行 X 射线衍射和 BET 比表面积分析。结果表明,均相还原法制备的纳米级钽粉为非晶态,经过 600℃ 以上热处理后,逐渐晶化。产物的衍射峰与氯化钽标准卡一致。纳米粉的比表面积在粉末完全晶化以前随温度升高逐渐增加,到达完全晶化点 700~750℃ 时达到最高值 30 m²/g 以上。之后随温度升高,比表面积逐渐减小。该纳米钽粉在经过 900℃ 热处理保温 2 h 后仍然具有较高的比表面积。

关键词: 均相还原 纳米钽粉 比表面积 非晶态

Preparation and Crystal Structure of Nano-tantalum Powder

Ma Chunhong Zhang Weifeng Yang Mei Sun Gensheng Zhu Hongmin

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: The tantalum powder with particle size of 20-60nm produced by homogenous reduction method in liquid ammonia was heat-treated at temperature differentiating from 500℃ to 900℃. The XRD analysis shows that the transformation from amorphous into crystal occurred at 600℃. And the product is not pure Ta but Tantalum nitride when compared with the standard X-ray diffraction pattern. The BET surface area increases as the raising temperature before the completely-crystallization occurred. And at just crystallization point 700-750℃, it reaches above 30 m²/g. Then it declines as the continuously increasing temperature. Still the powder has large surface area after being heat-treated at 900℃ for 120 minutes.

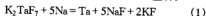
Keywords: homogenous reduction nano-tantalum powder BET surface area morphology

1 引言

钽粉是制作钽电解电容器的主要原料,全世界每年钽产品总量中有 60% 以钽粉的形式用于钽电容器^[1]。其主要原料钽粉的颗粒粒径越细,则钽粉的比电容量(CV 值,μF·V/g)越高^[2]。

钽粉的比表面积越大,颗粒越细,其 CV 值就越高。因此,各钽粉的生产厂家和研究人员都致力于研制具有更细粒径的钽粉。

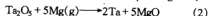
钽电容器用钽粉的商业化生产采用的是金属钠还原氟钽酸钾的工艺^[3,4],反应温度在 900℃ 左右。



各生产商在此工艺的基础上不断改进,降低粉末颗粒尺寸。目前用此工艺生产的钽粉最高比容是 100000~120000 μF·V/g^[5,4]。

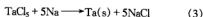
近几年,德国的 H.C. Starck 公司开发了用镁蒸气

在 1000℃ 以上还原氧化钽来制取细颗粒钽粉的新工艺。该方法获得的钽粉原始粒径为 100~200 nm,比表面积为 2~2.5 m²/g,比容达到 100000 μF·V/g^[5-8]。



反应(1)、(2)都是在 800℃ 甚至更高的温度完成的,不利于钽粉的晶粒细化。由于还原剂 Na/Ca/Mg 均不溶于熔融盐,也就是说,还原剂与被还原物质不是均相的,因而还原反应只能在不同相的界面上进行,这阻碍了钽的形核空间并导致了颗粒生长和团聚^[9,10]。

更新的方法是将反应物溶解于均相介质中,氧化还原反应在均一相中进行,这样将会得到颗粒很细的金属粉末。TaCl₅ 和 Na 都可以均匀地溶解在液氨中,反应是在液相中进行,得到的是纳米级非晶态的产物^[9,10]。由下列反应可制备出粒径尺寸为 20~60 nm 的钽粉:



纳米级钽粉的流动性、压碎强度、孔隙度分布等性能难以满足电容器制作要求^[5],需要将原始粉末进行适当的团化热处理,使之成为多孔的团聚体,以保持足够的比表面积,并具有较好的颗粒强度,继而才有可能获得较好的电性能。

为此,我们研究了采用均相还原法制备的钽粉经过热处理后其晶态和比表面积的变化特性。

2 实验

采用液氨中均相还原的方法^[9, 10],即将 $TaCl_5$ 和金属 Na 分别溶解在液氨中,然后二者混合,纳米钽粉便沉淀下来。用液氨反复洗涤以去除反应的副产物 $NaCl$ 。由于反应主要产物为纳米级金属粉末,活性很强,不能直接暴露在空中,而是放在充有惰性气氛的手套箱进行操作。

在真空条件下将纳米钽粉进行热处理,系统压力维持在小于 20 Pa 时开始加热。各样品的热处理温度分别为 400~900℃ 的设定温度下保温。

热处理后的粉末用 X 射线衍射仪 (MXF21VAHF, MAC Science Co., Ltd., Japan) 进行 XRD 分析。并且采用高速自动比表面与孔隙度分析仪 (NOVA4000, 美国) 分析各样品的 BET 比表面积。

3 结果及讨论

3.1 XRD 分析结果

图 1 为不同温度下热处理后钽粉的 XRD 分析结果。600℃ 热处理后的粉末逐渐出现晶体衍射峰。500℃ 以下热处理后的粉末仍保持非晶态的衍射特点。700℃ 后,基本完全转为晶体。

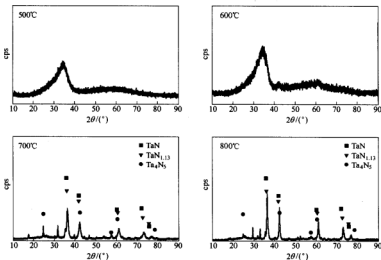


图 1 不同热处理温度后样品的 XRD

从图 1 可以看出,样品的几个强衍射峰与钽的几种氮化物的标准衍射峰一致,说明产物不是纯钽,而是钽的氮化物。这是因为产物的制备及其与副产物 $NaCl$ 的分离洗涤都是在液氨中完成的,导致了钽的氮化。

3.2 BET 比表面积测试结果

图 2 为产物粉末比表面积随温度变化曲线。从中可以看到,热处理温度在 400~750℃ 时,随温度升高比表面积增大,尤其是 600~750℃ 范围内。在热处理温度高于 800℃ 以后,比表面积表现出随温度升高而下降的趋势。在 800~900℃ 范围内,颗粒在温度作用下,逐渐增大,导致比表面积下降,这与 XRD 结果一致。但有趣的是,在 400~600℃ 比表面积变化很慢,在 600~750℃ 时却显著增加,这是因为粉末从非

晶态向晶体转变时,晶粒在取向过程中变得致密,使比表面积突然增加。

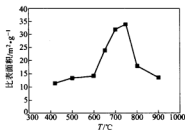


图 2 比表面积随温度变化曲线

4 结论

(1) 均相还原技术制备的钽粉, 热处理温度在 600℃ 以上时, 粉末开始由非晶态向晶态转变。并且产物不是纯钽, 而是氟化钽。

(2) 均相还原技术制备的钽粉与国内外先进水平相比, 经过 900℃ 热处理后仍保持着 $13 \text{ m}^2/\text{g}$ 的比表面积。

参考文献

- 1 The Economics of tantalum [J], 8th Edition. 2002; 115~144
- 2 Trainer M. The effects of neutron transmutations on the low-temperature dielectric properties of solid tantalum capacitors [J]. Materials Chemistry and Physics, 2003, 80: 264~268
- 3 刘洪东, 潘伦桃, 卢振达. 高比容钽粉的新进展[J]. 稀有金属, 2003, 27(1): 35~38
- 4 何季麟. 世界钽粉生产工艺的发展 [J]. 中国工程科学, 2001, 3 (12): 85~89
- 5 Shekhter L., Lanin L., Tripp T., et al. A new process for the reduction of tantalum and niobium powder from oxide[A]. Int. In: Symposium on Ta and Nb Proceedings[C]. 41st TIC, 2000; 87~102
- 6 Shekhter L., Tripp T., Lanin L., et al. Metal powders produced by the reduction of the oxides with gaseous magnesium [P]. WO 00/67936
- 7 Shekhter L., Tripp T., Lanin L., et al. Method for producing tantalum/niobium metal powders by the reduction of their oxides with gaseous magnesium [P]. US, 6, 171, 363 B1
- 8 Shekhter L., Tripp T., Lanin L., et al. Metal powders produced by the reduction of the oxides with gaseous magnesium [P]. US, 6, 558, 447 B1
- 9 Zhu H., Sadoway D. Synthesis of nanoscale particles of Ta and Nb₃Al by homogeneous reduction in liquid ammonia [J]. J. Mater. Res., 2001, 16(9): 2544~2549
- 10 朱鸿民, 何季麟, 曹战民, 等. 均相还原法制备纳米级钽粉[A]. 见: 冶金研究[C], 北京: 冶金工业出版社, 2003: 356~359

太空反射绝热涂料在高温下保温机理的研究

曹光远¹ 郭汉杰¹ 姜碧涛²

(1 北京科技大学 2 宣化钢铁公司炼钢厂)

摘 要: 通过对所配的太空反射绝热涂料的研究,在涂料填充料颗粒大小为 50~120 μm 时,选用 3 种不同填充料。结果表明,交联剂(或黏合剂)不同,对涂料的绝热性能影响很大;温度升高,内外温差增大,涂料的绝热性能就越好。

关键词: 太空反射绝热涂料 空心微珠

Adiabatic Mechanism of Outer Space Reflective Isothermal Coating in High Temperature

Cao Guangyuan¹ Guo Hanjie¹ Jiang Bitao²

(1 University of Science and Technology Beijing 2 Xuanhua Steel)

Abstract: Three different types of dopes are chosen with the dimension of stuffing granules of dopes ranging at 50-120 μm . The results show that different types of agglutinating reagents have strong impact on adiabatic capabilities of coating. With the increase of temperature and difference in temperature of inside and outside, the adiabatic capabilities of dopes increase.

Keywords: outer space reflective isothermal coating hollow tiny bead

1 引言

我国传统的保温材料是以提高气相空腔率,降低导热系数和传导传热为主,而太空反射绝热涂料是薄层隔热保温新材料^[1]。其率先推动了隔热保温技术向高效、薄层、隔热节能、装饰防水一体化方向发展。到目前为止,这种涂料在冶金方面特别是在高温绝热方面的应用很少有详细报道。本文设计了一种新的太空反射绝热涂料,并对其形貌、尺寸及分布情况进行了观察,同时分析了温度和涂料厚度同涂料绝热性能的关系,这对研究太空反射绝热涂料与填充料之间的关系,以及深入探讨太空反射绝热涂料在高温下保温机理的研究有重要意义。

2 太空反射绝热涂料设计机理及形貌

2.1 太空反射涂料的设计机理

任何物质都具有反射或吸收一定波长的性能。而发热源绝大部分处于可见光和近红外区,即 400~1800 nm 范围。在该波长范围内,制得的涂膜反射率越高,涂层的隔热效果就越好^[2]。因此,通过在涂层中采用被誉为空间时代材料的极细中空陶瓷泡,由中空

陶瓷泡多级组合排列制得的涂膜,首先反射可见光发热源产生的热;同时在涂膜中形成导热系数极低的气相微孔层,可有效降低辐射传热和对流传热,从而阻隔热量的传递^[3]。这样通过强化反射热和热传递的显著阻抗性,达到降低物体表面的热平衡温度。

2.2 太空反射涂料的配料方案

由于绝热材料的绝热性能和具体形貌与材料的组成有着密切的关系,所以本研究选取了 3 种涂料与中空陶瓷泡组合形成绝热涂料的配料方案如下:

1 号:陶瓷填料、有机硅(交联剂)、海藻酸钠(增稠剂);

2 号:陶瓷填料、有机硅(交联剂)、不加海藻酸钠(增稠剂);

3 号:陶瓷填料、海藻酸钠(增稠剂)、硅酸钠(水性黏合剂)。

2.3 太空反射绝热涂料形态的观察

将 3 种涂料在 SEM 下观察涂料的粒度、分布、空穴状况,以及具体成分组成等,如图 1~图 3 所示。

在图 1 与图 2 中,其表面形貌差别很大,图 1a 填充料颗粒出现了很多孔隙,这是加了增稠剂的缘故,图

2 则没有这种现象。另外可以看出,图1与图2中陶瓷颗粒大小为 $50 \sim 120 \mu\text{m}$ 。

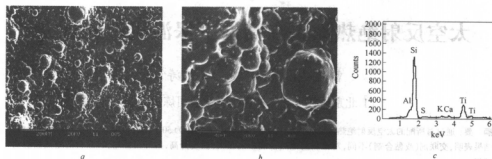


图1 1号涂料SEM形貌观察和能谱分析

a—放大100倍形貌图;b—放大500倍形貌图;c—涂料上任一点能谱图

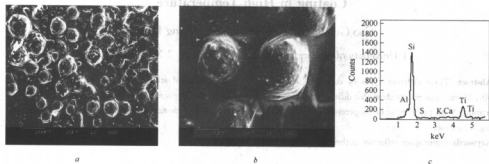


图2 2号涂料SEM形貌观察和能谱分析

a—放大100倍形貌图;b—放大500倍形貌图;c—涂料上任一点能谱图

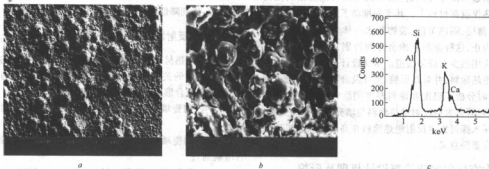


图3 3号涂料SEM形貌观察和能谱分析

a—放大50倍形貌图;b—放大100倍形貌图;c—涂料上任一点能谱图

在图3中,其表面形貌与1号、2号涂料有很大的差异,涂料本身形成空气气隙更多,该涂料的交联剂是水性的。

3 温度、涂层厚度以及填充料对太空反射绝热涂料保温性能的影响

为了研究太空反射绝热涂料在高温下的保温机

理,本文进一步讨论了温度、涂层厚度以及填充料对太空反射绝热涂料保温情况的影响规律。

3.1 实验方案

本研究的实验装置如图4所示。

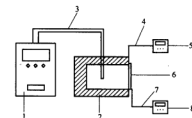


图4 实验装置图

1—电控柜;2—电阻炉;3—控温热电偶;4—热电偶I;
5—温控器I;6—钢板;7—热电偶II;8—温控器II

实验用1.5 mm厚的A3牌号钢板,其尺寸为280 mm×300 mm,在钢板一侧刷上配制的绝热涂料,3种配方分别刷0.5 mm和0.9 mm厚,烘干后紧贴如图4设计的炉口,炉子加热过程中,用两支热电偶分别测量钢板内外侧温度。如果内外侧温度相差越大,则该涂料的绝热效果越好。实验从150℃开始记录钢板内外侧温度。

3.2 实验结果

3.2.1 温度的影响

涂层厚度为0.5 mm的3种涂料的实验结果如图5所示。从图5可知,在钢板内侧温度相同时,刷1号涂料钢板外侧的温度最高,刷2号涂料钢板外侧的温度与刷3号涂料钢板外侧的温度相近,由此可知,1号涂料绝热效果最差,2号、3号涂料绝热效果相近;低温时,2号、3号涂料的绝热效果几乎一样;但是总体来说2号涂料的绝热效果稍好一些。从图6也可以说明这一点。

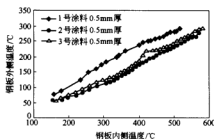


图5 刷1号、2号、3号涂料0.5 mm厚,钢板内、外侧温度关系对比图

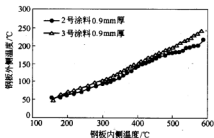


图6 刷2号、3号涂料0.9 mm厚,钢板内、外侧温度关系对比图

3.2.2 涂层厚度的影响

为了比较同一种涂料不同涂层厚度时绝热性能的优劣,本实验取2号、3号两种涂料,共刷4块钢板,设计时保持钢板相同、涂层厚度不同。从图7和图8可以看出,涂层刷0.9 mm厚的钢板外侧温度一直低于涂层刷0.5 mm厚的钢板外侧温度,但在温度较低时差异较小,随钢板内侧温度的上升,两个钢板外侧温度的差值逐步增大。这说明温度越高,涂料涂层0.9 mm厚的绝热性能优于涂层0.5 mm厚的绝热性能。

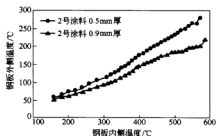


图7 刷2号涂料0.5 mm、0.9 mm厚,钢板内、外侧温度关系对比图

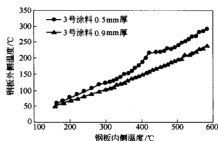


图8 刷3号涂料0.5 mm、0.9 mm厚,钢板内、外侧温度关系对比图

4 结论

(1) 通过对所配的太空反射绝热涂料的研究,在涂料陶瓷填料颗粒大小为 50~120 μm 时,发现交联剂(或黏合剂)不同时,涂料的表面形貌差异很大,对涂料的绝热性能影响也很大。

(2) 配料为陶瓷填料、有机硅(交联剂)、不加海藻酸钠(增稠剂)的 2 号涂料绝热性能最好,配料为陶瓷填料、海藻酸钠(增稠剂)、硅酸钠(水性黏合剂)的 3 号涂料绝热性能稍差一些。而黏结度 2 号、3 号涂料接近,配料为陶瓷填料、有机硅(交联剂)、海藻酸钠(增稠剂)的 1 号涂料最差,但 3 号涂料干燥性远远优于其他

两种,所以考虑绝热性能、施工和环保等问题,3 号涂料的综合性能最好,最有发展前景。

参考文献

- 1 中国绝热隔音材料协会,编著. 绝热材料与绝热工程实用手册. 北京:中国建材工业出版社,1998
- 2 洪晓. 太空反射绝热涂料的生产方法. 科技实用技术,2005,(2):49
- 3 Schneider P J. Conduction heat transfer. Cambridge, Mass.: Addison-Wesley Publishing Company, Inc, 1955
- 4 叶树华. 硅酸盐复合绝热材料的保温性能. 新型建筑材料, 1994,(12):27~29

钢铁企业水系统集成研究

刘建 苍大强 李素芹 张广彬

(北京科技大学)

摘 要: 给出了钢铁企业水系统集成的含义、目标和原则,分析了目前我国钢铁企业用水方面存在的主要问题,并提出了建立水系统集成的途径。

关键词: 水系统集成 循环经济 浓缩倍数 企业文化

The Study on Water System Integration of Steel Company

Liu Jian Cang Daqiang Li Suqin Zhang Guangbin

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: This article gives the definition, object and principle of the water system integration in steel enterprise, analyses main problems of Chinese steel enterprise, and then, provides many approaches to establishing the water system integration.

Keywords: water system integration circular economy concentrated ratio enterprise culture

1 引言

我国水资源短缺,人均占有水资源量约 2200 m³,是世界平均水平的 1/4,排在第 121 位,接近“用水紧张国家”的人均水资源量为 1700 m³[1]。钢铁工业是五大耗水行业之一。根据 2004 年钢铁协会 30 家单位统计,吨钢平均耗新水为 12.8 m³,全行业取水总量估计在 34 亿 m³ 左右[2]。面临水资源日趋紧张的局面和国家产业政策的最新发展要求,我国钢铁企业建立高效的水系统集成,全力节水已经迫在眉睫。

2 钢铁企业水系统集成的含义、目标和原则

系统集成就是将各功能部分综合、整合为统一的系统,以发挥出更大的功效。而钢铁企业水系统集成是指在充分细致掌握企业各环节用水状况的基础上,根据循环经济的减量化、再利用、再循环(3R)原则,结合先进的技术方法和管理理念从系统的角度分层次科学合理地利用水资源,最终达到高效用水、节水。

钢铁企业水系统集成最终目标是高效用水,实现“零排放”。但在实际中,水系统集成目标的制定应该根据各钢铁企业具体情况的差异而有所不同,避免盲目超越阶段。现阶段,国内钢铁企业在用水方面的差异很大,如图 1 和图 2 所示。由图可以看出,宝钢、首钢的用水已经达到了比较高的水平,因而它们可以将吨钢耗水达到世界先进水平和水“零排放”作为水系统集成的目标;而对于马钢、鞍钢等用水水平不高的企

业,就应该将吨钢耗水达到国内先进水平和提高水循环利用率到一个新的台阶作为水系统集成的目标。

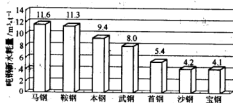


图 1 2004 年国内部分钢铁企业吨钢新水耗量对比图

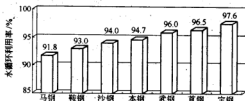


图 2 2004 年国内部分钢铁企业水循环利用率对比图

钢铁企业水系统集成的原则有以下三点:第一,循环经济“3R”原则。将减量化、再循环、再利用充分贯穿钢铁企业水系统集成的各个环节,在源头和过程中减少水的消耗量,建立完善的循环系统和工序内、工序间水的串联利用,实现一水多用。第二,系统化原则。系统集成最重要的一点就是系统化的思想。用水、节

水要从企业的整体来考虑,避免只重视单个环节和与水系统整体隔离,用水、节水要有目标性、连续性。第三,抓重点原则。目前制约我国钢铁企业用水水平提高的因素有很多,面面俱到地去做好每一个环节是不可能的,那么就要抓重点环节,力争做到事半功倍。例如,提高循环水的浓缩倍数,连铸二次冷却采用气水喷雾方式冷却等都可起到明显的节水效果。

3 我国钢铁行业用水存在的主要问题

我国钢铁行业用水存在的主要问题如下:

(1) 直流水系统仍然存在,循环系统不完善。由于我国钢铁企业老企业比例较大,而老企业直流水系统居多,改造任务重。一批企业,特别是在水资源相对丰富地区的企业,仍使用原有的简单处理设施,使含有污染物的生产废水经过处理与其他废水汇流后达标排放。不仅造成水资源的浪费,而且对环境造成污染。此外,许多企业循环水系统和设施由于建成很早,存在不完善和老化的问题,造成水循环利用率低、处理水质差、漏水严重等。

(2) 循环水系统水浓缩倍数低,补水量大,排水量大。我国钢铁企业水处理运行的浓缩倍数偏低(大多数低于2.0)。像宝钢这样用水先进的企业也仅仅达到2.5左右。浓缩倍数是衡量节水的一个重要技术经济指标,浓缩倍数越高,所需补充的水量就越少,外排水量也会减少,净环水中的药剂流失也会减少,节水效果也越好,已颁布的《中国节水技术大纲》中提出:“在敞开式循环冷却系统,推广浓缩倍数大于4.0的水处理运行技术,2006年淘汰浓缩倍数小于3.0的水处理运行技术。”因此,钢铁企业提高循环水浓缩倍数势在必行。

(3) 生产工艺用水量。生产工艺用水量,循环水量就大,从而造成补水量大,这是企业存在的共性问题。如高炉冲渣水,目前多采用水冲渣法,1t渣约需 10 m^3 水;绝大多数大中型高炉煤气湿法净化、转炉烟气湿法除尘、连铸传统的水冷等,都要消耗并污染大量的水资源。

(4) 给排水管网老化,跑冒滴漏严重。我国大部分钢铁企业的给排水管网都已经有几十年的历史,年久失修,老化严重,“跑冒滴漏”现象日益严重。仅2002年这部分水量损耗平均约为 $71000\text{ m}^3/\text{月}$ 。^[4]

(5) 没有充分与周边社会结合起来。在钢铁企业中有许多工序对水质的要求并不高,如烧结、冲渣、煤气洗涤、转炉烟气除尘等等。如果能充分利用社会上的中水,不仅可以满足自身生产需求,回用大量处理后的水资源,减低成本,还能够为社会做贡献,得到当地政府的支持,为企业赢得社会效益。

(6) 缺乏科学的管理。首先,目前我国绝大部分钢铁企业水量计量和水质监测不完善。一般一级计量

基本可以达到100%,而二级、三级计量严重不足。其次,丰水地区的冶金企业节水意识较差。企业仅仅考虑经济效益,而忽视了社会效益和本身的节水义务。再者,缺乏健全的节水管理机构,无法从整体上协调用水、节水,不能及时纠正企业内部常见的浪费水资源的做法。

4 我国钢铁企业水系统集成建立的途径

钢铁工业生产工序繁多,而且各个工序对水质要求及水质指标不同,工作条件也不同。因此,要想达到用水减量化、排水最小化,就要结合先进技术、管理方法在工序内部、工序之间以及社会层面三个层次来科学合理用水。

首先,企业各工序内部抓重点,采取治水、节水新技术及措施,最大程度地利用水资源,力争从源头治理达到用水的最小化。通过采用合适的水质稳定技术提高各个循环水系统净环水浓缩倍数达到4以上,显著降低水耗;烧结工艺设备冷却水的排水可作为物料添加用水,烧结机隔板冷却后的出水作为混合工艺加水;高炉、热风炉冷却系统的排水可以作为高炉煤气洗涤水系统循环水的补充水,也可排至高炉炉渣粒化(水渣或干渣)水系统;转炉烟气冷凝法除尘净化为干法除尘;对转炉、连铸、运转生产用水串级使用,将连铸结晶器冷却水排污水定期排水进入连铸浊环水系统,连铸浊环水定期排放污水进入转炉除尘污水系统;转炉高压水的外排水作为转炉中压水的补充水,转炉中压水定期排放污水进入转炉除尘系统;连铸的二次冷却采用气水喷雾方式,可比传统的水冷方式节水约40%;用水大户的发电厂蒸汽冷凝水闭式回收;供水厂通过投加高效混凝、絮凝剂增加污水深度处理,将部分污水进行反渗透处理以满足生产需要和适应未来生活污水处理回用生产、生活的需求等。

其次,企业各工序之间,强化水集中处理,统一调配;逐步利用水夹点技术建立数字化管网,实现用水最小化,回水最大化,废水产生最小化;广泛串级使用水资源;加强各工序水泵机组运行调整,增加变频机组以达到节水、节电的效果等。

再者是社会层面,逐步处理社会生活污水应用于生产或供给厂内、市政居民生活用水;企业内部蒸汽余热服务社会等等。此外,还可通过湿地对外排废水实行生态化治理。

最后,科学管理与强化节水观念。将节水与企业文化联系起来,企业文化塑造着企业的形象,向社会展现企业的理念和凝聚力。把节水作为企业文化的重要内容,既能为企业带来预期的经济效益,又能产生社会效益;强化全体员工节水意识;完善节水制度、考核标准以及水质检测和水量计量;杜绝用水不良风气和不规范操作;推广节水器具;整合公共浴室、卫生间等。

5 结论

(1) 钢铁企业建立起高效的水系统集成对于提高自身的综合竞争力, 尽快成为循环经济型企业 and 全国节水工作的开展都有极为重要的意义。

(2) 钢铁企业水系统集成的建立要在循环经济“3R”原则的指导下, 结合先进技术和管理理念, 在企业工序内、工序间和社会层面不断深入和完善。

(3) 钢铁企业水系统集成要抓重点, 高效率。在

提高循环水浓缩倍数和强化节水管理理念等方面寻求突破。

参考文献

- 1 钱正英, 张光斗. 中国可持续发展水资源战略研究综合报告及各专题报告. 北京: 中国水利水电出版社, 2001: 4~48
- 2 王维兴. 钢铁工业节水工作的思考和建议.
- 3 任凤萍, 董广文. 中国给水排水, 2004, 20(10)

电磁处理热轧废水技术研究^①

张雪峰^{1,2} 牛永红² 苍大强¹ 宋存义¹ 孙体昌¹

(1 北京科技大学 2 内蒙古科技大学)

摘 要: 通过利用电磁技术处理热轧厂废水的试验,得出了试验工况条件下,浊度和铁的去除率,确定了最佳工况条件。结果表明,在合适的条件下,废水中的浊度和铁含量能够有效去除,且达到了工艺循环水的水质标准。

关键词: 热轧 废水处理 电磁分离

Study on the Wasted Water Treatment with Electromagnetic Technology in Hot Steel Rolling Mill

Zhang Xuefeng^{1,2} Niu Yonghong² Cang Daqiang¹ Song Cunyi¹ Sun Tichang¹

(1 University of Science and Technology Beijing 2 University of Science and Technology of Inner Mongolia)

Abstract: The electromagnetic separator technology was applied to the disposal wasted water in hot steel rolling in which the Turbidity and Fe capture efficiency under different conditions in Lab was conducted in order to determine the optimum operation conditions. The results shows that, under the appropriate conditions Turbidity and Fe can be removed efficiently and the quality of the treated water is good for meet the requirement of the standard for circulating water.

Keywords: hot steel rolling wasted water disposal electromagnetic separator

1 热轧废水的特点

1.1 热轧废水的来源和特点

通常在热轧厂中,需用 10~15 MPa 高压水冲洗轧材表面除鳞,产生了含有大量氧化铁皮和润滑油的污水(一般为几百到数千 mg/L),据统计吨钢材废水排放量为 2.5~15 m³,温度达 40~60℃。

1.2 目前常采用的净化技术及治理现状

目前国内多采用加絮凝剂、助凝剂在浓缩池内进行混凝沉淀,用机械法脱水,使之分离出来。主要存在的问题是:处理系统复杂,工艺流程长,占地面积大,投资费用高,不能连续作业等^[2],且很难满足循环水质的要求。

2 实验原理及方案

鉴于热轧废水中氧化铁皮含量高,具有良好的磁性的特点,采用电磁凝聚处理技术进行实验研究。利用自行组建的一套可调节电源额定电压、电源频率、电磁场强度、磁化流速的高梯度磁场处理实验平台^[3],对

包钢带钢厂热轧废水进行了处理试验。

热轧废水由系统水泵提升通过高梯度磁分离器(内装导磁钢毛)(见图 1 和图 2),在高梯度磁场作用下,废水中较大的磁性铁屑直接被导磁钢毛吸附,带磁性的细微粒子和被磁化的粒子团会产生磁絮凝作用形成较大粒径的凝聚体且部分被吸附,部分随着水流流出处理器,在系统出口设置的沉淀池迅速沉淀。当钢毛吸附接近饱和时,关闭调频电源,使分离器内导磁钢毛退磁,利用高压汽水反冲洗系统清洗导磁钢毛,磁处理器可继续使用。



图 1 高梯度磁分离器

① 内蒙古自然科学基金资助项目(No. NJ03158)。

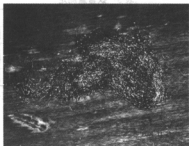


图2 导磁钢毛

实验方案:

(1) 保持电磁场频率、磁化流速和钢毛直径不变, 调节电源额定电压。

(2) 保持电磁场频率、磁化流速和电源额定电压不变, 使用不同直径的钢毛。

磁场测定: 采用 Model 460 3-Channel Gaussmeter 测量, 读取磁场最大值。

3 实验结果与分析

实验设定电源频率 $f = 5 \text{ Hz}$, 系统流速 $v = 0.0796 \text{ m/s}$ 。分别测定磁处理前后的浊度和 Fe 含量, 分析多因素影响下的处理效率。磁场测定值如表 1 所示, 分析曲线如图 3 所示。

表1 磁场测定

| 额定电压/V | 320 | 350 | 380 | 410 | 440 | 470 | 480 |
|---------|------|------|------|------|------|------|------|
| 磁场强度/mT | 39.2 | 42.6 | 45.9 | 49.1 | 52.7 | 56.2 | 57.2 |

注: $f = 5 \text{ Hz}$, 调节额定电压。

从图 3 可以看出, 设定电源频率为 5 Hz , 磁场强度随电源额定电压的增大而增大。

3.1 定频率、定流速、变额定电压, 进行浊度和 Fe 含量的测定实验

3.1.1 浊度的测定实验

实验测定数据如表 2 所示, 浊度去除率分析曲线如图 4 所示。

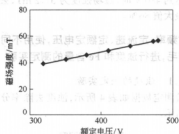
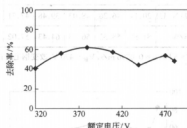
表2 浊度测定

| 热带厂原水样浊度: 111 (NTU) | | | | | | | |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 额定电压/V | 320 | 350 | 380 | 410 | 440 | 470 | 480 |
| 处理后浊度 (NTU) | 66 | 50 | 43.23 | 46.77 | 62 | 52 | 58 |
| 磁场强度/mT | 39.2 | 42.6 | 45.9 | 49.1 | 52.7 | 56.2 | 57.2 |
| 去除率/% | 40.54 | 54.95 | 61.05 | 57.86 | 44.14 | 53.15 | 47.75 |

注: $f = 5 \text{ Hz}$, $v = 0.0796 \text{ m/s}$, $d = 15 \mu\text{m}$, 调节额定电压。

实验条件下, 热轧废水浊度的去除率达 $40\% \sim$

60% 以上。增加电源额定电压, 磁分离器内电磁场强度随着增大, 磁场的变化直接影响浊度的去除率。

图3 磁场强度与额定电压的关系 ($f = 5 \text{ Hz}$)图4 调节额定电压对浊度去除率的影响
($f = 5 \text{ Hz}$, $v = 0.0796 \text{ m/s}$, $d = 15 \mu\text{m}$)

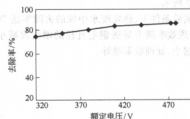
3.1.2 水中铁含量的测定

实验测定数据如表 3 所示, 铁去除率分析曲线如图 5 所示。

表3 水中铁含量测定

| 热带厂原水样铁含量: 161.75 mg/L | | | | | | | |
|--|------|------|------|------|------|------|------|
| 额定电压/V | 320 | 350 | 380 | 410 | 440 | 470 | 480 |
| 处理后铁含量 / $\text{mg} \cdot \text{L}^{-1}$ | 40.4 | 36.7 | 32.5 | 27.4 | 26.2 | 24.3 | 22.7 |
| 去除率/% | 75 | 77.3 | 79.9 | 83.1 | 83.8 | 85 | 86 |

注: $f = 5 \text{ Hz}$, $v = 0.0796 \text{ m/s}$, $d = 15 \mu\text{m}$, 调节额定电压。

图5 调节额定电压对铁去除率的影响
($f = 5 \text{ Hz}$, $v = 0.0796 \text{ m/s}$, $d = 15 \mu\text{m}$)

实验条件下,热轧废水中铁的去除率达75%以上,并且随着额定电压的增大,去除率也在提高,当额定电压达到480 V时,磁场强度为57.2 mT,去除率达到试验最大值86%。

3.2 定频率、定流速、定额定电压,使用不同直径的钢毛,进行浊度和Fe含量的测定实验

3.2.1 浊度的测定实验

实验测定数据如表4所示,浊度去除率分析曲线如图6所示。

表4 浊度测定

| 热带厂原水样浊度:111(NTU) | | | | | | |
|---------------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 钢丝直径/ μm | 15 | 30 | 50 | 80 | 150 | 200 |
| 处理后浊度(NTU) | 20.14 | 46.26 | 48.03 | 39.48 | 47.71 | 76 |
| 去除率/% | 81.86 | 58.32 | 56.73 | 64.43 | 57.02 | 31.53 |

注: $f=5\text{ Hz}$, $v=0.0796\text{ m/s}$, $V_{\text{磁}}=470\text{ V}$, 改变钢毛直径。

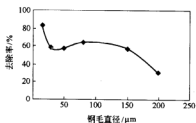


图6 改变钢毛直径对浊度去除率的影响
($f=5\text{ Hz}$, $v=0.0796\text{ m/s}$, $V_{\text{磁}}=470\text{ V}$)

实验条件下,热轧废水中浊度的去除率达到30%~81%,处理效率随着导磁钢毛直径的增大而减小。钢毛直径直接影响磁分离器内磁场梯度的大小,直径越小,磁表面积和磁场梯度越大,处理效果越好。

3.2.2 水中铁含量的测定实验

实验测定数据如表5所示,铁含量去除率分析曲线如图7所示。

在实验条件下,热轧废水中铁的去除率达70%~92%,处理效率随着导磁钢毛直径的增大而减小。钢毛直径越小,处理效果越好。

表5 铁含量测定

| 热带厂原水样铁含量:161.75 mg/L | | | | | | |
|---------------------------------------|------|------|------|------|------|------|
| 钢丝直径/ μm | 15 | 30 | 50 | 80 | 150 | 200 |
| 处理后铁含量/ $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ | 20.3 | 16.7 | 12.8 | 15.3 | 25.1 | 47.8 |
| 去除率/% | 87.5 | 89.7 | 92.1 | 90.5 | 84.5 | 70.4 |

注: $f=5\text{ Hz}$, $v=0.0796\text{ m/s}$, $V_{\text{磁}}=470\text{ V}$, 改变钢毛直径。

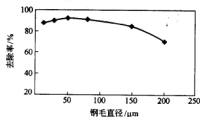


图7 改变钢毛直径对铁去除率的影响
($f=5\text{ Hz}$, $v=0.0796\text{ m/s}$, $V_{\text{磁}}=470\text{ V}$)

4 结论

(1) 本电磁处理热轧废水试验,能够将浊度从100NTU以上降低到50NTU以下,铁含量由150 mg/L以上降低到20 mg/L左右,效果明显,能够达到直接冷却水循环回用的要求。

(2) 热轧废水中的氧化铁皮流经磁场时产生磁感应^[4],粒径较大的被导磁钢毛直接吸附截留,未被截留的微细粒子离开磁场后具有剩磁,凝聚成链条状聚合物,因而在沉淀过程中沉淀效率大幅度提高。

(3) 电磁处理试验系统在不同的运行工况下具有不同的处理效率,但磁分离器内的磁场强度和梯度是决定处理效率的一个主要因素。

参考文献

- 王志刚,王艳玲.中小型轧钢厂废水治理及经济效益分析[J].辽宁城乡环境科技,2000,20(3):27~28
- 何恭与.轧钢废水中SS处理新工艺及其装置[J].上海冶金高等专科学校学报,2000,21(2):74~76
- 牛永红,张雪峰,等.电磁处理水实验平台建设与研究[J].北方环境,2005,30(2):19~26
- 龚松.我公司轧钢厂废水处理的效果分析[J].工业安全与防尘,1997,12:5~8

固定化活细胞工艺处理焦化废水试验研究

鲁晓娟¹ 苍大强¹ 王庆旺² 宗燕兵¹

(1 北京科技大学 2 北京派特森环保科技有限公司)

摘 要: 重点介绍了运用固定化活细胞反应器处理某厂焦化废水的试验过程及成果。本试验针对以往焦化废水处理中存在的问题,即处理后的废水中 COD_Cr 、氨氮的浓度仍然达不到行业排放标准,采用厌氧好氧顺序生物处理法,于生物处理的前端对废水进行预处理,后端采用了氧化絮凝工艺,以更大程度地提高生物系统处理效率。出水中 COD_Cr 及氨氮的去除率分别达到 97% 和 98.5%,两项指标均已达到国家二级排放标准。

关键词: 焦化废水 固定化活细胞反应器 厌氧好氧顺序生物处理 预处理 氧化絮凝

Experimental Study on Treating Coking Plant Wastewater by Immobilized Viable Microbial Cells Process

Lu Xiaojuan¹ Cang Daqiang¹ Wang Qingwang² Zong Yanbing¹

(1 University of Science and Technology Beijing 2 Beijing Partsun Company)

Abstract: A poorer effluent quality in terms of COD and $\text{NH}_3\text{-N}$ concentrations is the main disadvantage of traditional biological treatments to coking wastewater. A novel process of immobilized viable microbial cells was utilized to treat coking wastewater to increase the removal rate of COD and $\text{NH}_3\text{-N}$. The anaerobic-aerobic sequence biotreatment with attached dominant bacteria was the chief component of the system. The pre-treatment and the oxidation-flocculation method improved the efficiency of biotreatment to high extent. The removal rates of COD and $\text{NH}_3\text{-N}$ were 97% and 98.3% respectively. The effluent quality met the national secondary standard for emissions.

Keywords: coking wastewater immobilized viable cells reactor anaerobic-aerobic sequence biotreatment Pre-treatment oxidation-flocculation

1 引言

焦化废水中由于其污染物组成复杂,含有挥发酚、多环芳烃和氧、硫、氮等杂环化合物,属较难降解的高浓度有机工业废水。目前国内外的焦化厂大多采用传统活性污泥法及其改进法处理焦化废水,经处理后的废水酚、氨两项指标均能达到排放标准,但 COD_Cr 、氨氮的浓度仍然较高,达不到行业排放标准。其原因是废水中除含有难降解物质(如苯类和吡啶类化合物等)外,尚有硫化物、氰化物等还原性毒物。

为了使焦化废水达标排放,国内外研究者从改造现有生化设施及开发新工艺方面着手进行了大量的工作。其中固定化微生物细胞技术就是其中一种。固定化细胞技术是利用物理或化学的手段将游离的微生物细胞定位于限定的空间区域,并使其保持活性反复利用的方法。该法是在 20 世纪 60 年代发展起来的一门新兴生物技术,在化工发酵生产、能源、医药等行业实际应用效果显著。

利用固定化细胞技术处理焦化废水的研究已十分广泛。如吴立波等采用多孔陶粒吸附自固定化菌种的间歇式生物流化床来处理焦化废水,证明了生物固定化工艺应用于含有复杂成分特别是含有抑制性物质废水的脱氮处理时,具有硝化活性高、抗抑制能力强等优点;黄霞等人筛选了能降解焦化废水中的 3 种难降解有机物(喹啉、异喹啉、吡啶)的优势菌种,并采用无纺布-PVA 复合载体进行固定包埋,结果表明,经优势菌种处理 8 h,3 种难降解有机物均可降解 90% 以上。微生物经固定后对有毒物质的承受能力及难降解能力都有明显提高。但上述研究均为实验室规模,未能实现工业化。

本研究中针对焦化废水特点,培育驯化出包括厌氧、好氧、硝化和反硝化菌种在内的混合高效菌种,采用专有固定化生物反应器和低费用、高强度和高传质性的固定化载体,有效地将微生物固定在污水中产生高密度微生物,为微生物提高最佳工作环境,并且在生物系统的前后增加处理装置,以提高生物系统效率。

工业试验取得了较好的效果, COD_{Cr} 及氨氮去除率分别为 97%、98.5%, 达到了国家二级排放标准。

2 试验方法

2.1 原水水质

处理水样取自某钢铁公司焦化厂两种废水, 水质如表 1 所示。

表 1 焦化废水水样水质(mg/L)

| 项 目 | COD | $\text{NH}_4\text{-N}$ | 挥发酚 | 悬浮物 | pH |
|------|------|------------------------|-----|-----|-----|
| 水样 1 | 4015 | 700 | 700 | 450 | 7.8 |
| 水样 2 | 6448 | 305 | 750 | 600 | 9.0 |

2.2 工艺流程

工艺流程设计如图 1 所示。



图 1 试验工艺流程

2.3 方法

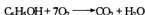
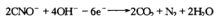
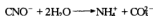
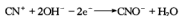
2.3.1 预处理

预处理包括混合, 预处理反应及 CCSB 变频微电解反应。

首先将两种水样混合均匀, 统一进入处理流程。

预处理反应中利用铁的强还原能力, 使某些有机物还原成还原态, 甚至断链, 将废水中的碳源转化为易被微生物利用的形式, 提高废水的可生化降解性。并且在水中通入氧气, 当水中有溶解氧时, 部分 Fe^{2+} 转变成 Fe^{3+} 。新生的 Fe^{3+} 是良好的絮凝剂, 具有较高的吸附絮凝活性, 进一步去除了污染物。

微型 CCSB 能够促进焦化废水中难生物降解的高分子量的杂环化合物及调环芳烃化合物的氧化, 同时提高烃类的溶解性, 能增加废水中易被微生物利用的碳源。同时该装置还可以处理各种无机和有机好氧物质, 如氰化物、酚、油和有色物质等。废水中的氰化物经下列反应, 转化为 CO_2 和 N_2 。废水中的酚转化为 CO_2 和 H_2O 。



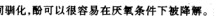
通过去除部分氰、酚等有毒物质, 可以缩短生物反应器启动时间。

2.3.2 生物反应器及接种微生物

本试验中生物反应器内投加填料, 固定细菌使其形成生物膜。填料为特殊高分子生物材料, 可以大量地吸附固定细胞并使其保持很好的活力。

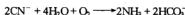
针对废水 COD_{Cr} 浓度高、氨氮含量高水质特点, 试验中采用厌氧、好氧顺序生物处理, 这种方法能够承受较高的 COD 负荷, 已有的生产运行经验证明这是处理污染较重的废水的可靠方法, 还有利于以下生物过程的进行:

(1) 厌氧降解酚。有资料^[4]表明微生物经过一段时间驯化, 酚可以很容易在厌氧条件下被降解。实际观察到酚对厌氧微生物的毒性小于对好氧微生物的毒性。在厌氧系统中发生如下反应:

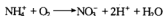


虽然在标准状态下此反应的自由能 (ΔG) 为 +5 kJ/mol, 反应较困难, 但在环境条件下 H_2 分压能降到很低的水平 (约 1 Pa), 从而使反应顺利进行。

(2) 氰化物降解。长期以来, 人们认为厌氧系统一般不能处理含高浓度氰化物的废水。较好的方法是将厌氧系统作为好氧系统的预处理, 可以减少好氧系统进水中氰化物的浓度, 改善好氧系统的处理效率。在好氧系统中细菌用氰化物为碳源和能源, 产物为碳酸氢盐和氨:



(3) 生物除氮。生物除氮过程包括好氧的生物硝化, 即氨氮的氧化, 厌氧 (或缺氧) 的生物反硝化, 即将硝酸盐还原成氮气, 总反应如下:



接种微生物取自本实验室已培养好的混合厌氧、好氧组菌种, 间歇加入氨氮、酚物质进行定向驯化, 6 周后投入生物反应器内, 自固定 48 h。

2.3.3 氧化絮凝

由于高浓度废水中难降解物质, 为弥补固定化细胞技术的不足, 即经固定化微生物处理过的废水, 出水透明度一般稍差, 于流程末端分别加入氧化剂 B 和絮凝剂对废水进行氧化絮凝处理。

3 试验结果

3.1 COD_{Cr} 去除效果

试验中各阶段的 COD_{Cr} 值如表 2 所示。

表 2 试验各阶段的 COD_{Cr} 值(mg/L)

| 阶段 1 | 阶段 2 | 阶段 3 |
|------|------|------|
| 5966 | 553 | 150 |

从表 2 中可以看出, 焦化废水经过 4 天处理, 取得

了较好的 COD 去除效果,去除率达到 97%。而且可以看到整个工艺流程能够承受较高的负荷,所处理废水的 COD 浓度接近 6000 mg/L,在处理过程中无需加水稀释。这一负荷是传统活性污泥法所能承受负荷的 2 倍。主要原因是生物系统有效固定微生物,使反应器内的生物量浓度达到 40000 mg/L 左右,是传统活性污泥法(生物量 3000 mg/L)的 12~13 倍,大大提高了废水处理效率。

此外,本次试验中生化系统设置了厌氧与好氧两段,对去除 COD_{Cr} 也起了很大作用。以往国内经生物法处理的焦化废水中 COD_{Cr} 浓度较高的原因是水中含有较多的难降解物质,如苯类、吡啶类。有资料表明,吡啶、联苯和苯酚共基质难于好氧生物降解,对微生物降解苯酚有明显的抑制作用,而在厌氧条件下,啉、吡啶、吡啶与联苯这四种物质与苯酚共基质均有较好的降解性能。此次试验中 COD_{Cr} 浓度下降明显,也表明了设置厌氧处理的必要性。

3.2 氨氮去除效果

本工艺流程中脱氮系统由好氧硝化和厌氧反硝化及回流组成。试验终端出水氨氮浓度 ≤ 25 mg/L。氨氮去除率是 98.5%。本工艺流程脱氮效果显著,其中重要原因是本生化反应器及载体为细菌繁殖提供了良好环境。硝化细菌生长缓慢(世代时间约为 31 h),产率低,并且对有毒物质的存在十分敏感,当有毒有害物质浓度超过一定数量时对硝化细菌的生长产生抑制作用。在本生化系统中由于实现了水力停留时间与固体停留时间的分离,大大降低了硝化菌属生物量的流失,同时依附于载体表面,能够提供其足够的世代增长期,利于其富集生长。另一重要原因是废水经过前端预处理,其中有有毒有害物质的浓度降低,减少了对硝化细菌的冲击。

3.3 出水水质

试验终端出水水质与国家污水排放标准如表 3 所列。

表 3 试验出水水质

| 项 目 | COD_{Cr} /mg· L ⁻¹ | 氨氮/ mg· L ⁻¹ | 挥发 酚/ mg· L ⁻¹ | 氰化 物/ mg· L ⁻¹ | 悬浮 物/ mg· L ⁻¹ | 色度 /倍 | pH |
|--------------------|---|-------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|------------------------------------|----------|-----|
| 终端出水水质 | 150 | ≤ 25 | 0.15 | 0.15 | ≤ 100 | 50 | 6.5 |
| GB 8978—1996 一级 | 100 | 15 | 0.15 | 0.15 | 70 | 50 | 6~9 |
| GB 8978—1996 一级 | 150 | 25 | 0.15 | 0.15 | 200 | 80 | 6~9 |

从表 3 可以看出出水水质良好,出水中挥发酚、氰化物、悬浮物指标已经达到国家二级排放标准,原水颜色为深棕色,出水色度 ≤ 50 倍,已清澈透明。

4 结论

采用本工艺流程处理焦化废水,工艺技术可行,经济合理,生产操作简便,处理效率高,能够承受水质、水量较大范围的变动,基本无二次污染问题。

该技术在高浓度有机废水, COD_{Cr} 浓度大、氨氮含量高、难降解、重金属、焦化废水等的处理领域有着广阔的应用前景。

参考文献

- 钱城,等. 焦化废水的微生物降解研究进展. 上海环境科学, 2003, 22(2): 129~131
- 王克科,杨昌柱. 焦化废水生物处理技术. 湖北化工, 2003, 20(2): 1~3
- 曹亚莉,等. 固定化微生物细胞技术在废水处理中的应用. 微生物学通报, 2003, 30(3): 77~81
- Spence R E. 工业废水的厌氧生物技术. 北京: 中国建筑工业出版社, 2001
- 吴立波,等. 自固定化高效菌种强化处理焦化废水研究. 中国给水排水, 1999, 15(5): 1~5
- 邹家庆,主编. 工业废水处理技术. 北京: 化学工业出版社, 2003
- 尹成龙,等. 三种焦化废水处理技术的运行费用比较. 给水排水, 2000, 26(10): 43~45

复合电化学法预处理焦化废水试验研究

姜军芳 苍大强 刘凤娟

(北京科技大学)

摘 要: 焦化废水大多采用生化法处理,但其中高浓度的有毒有害物质不利于生化系统的正常运行,预处理是必需的。本文介绍了复合电化学法预处理国内某焦化厂废水的试验,取得了满意的效果,并提出预处理工艺流程。

关键词: 预处理 微电解 内电解 正交试验

Research on Pretreatment of Coking Wastewater with Complex Electrolysis Method

Lou Junfang Cang Daqiang Liu Fengjuan

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: Coking wastewater is mainly treated with biological method so far, so pretreatment is required for removing those toxic and deleterious substances with high concentration. A compound electrolysis method is applied to pretreat coking wastewater, and the results are satisfied. So the pretreatment process is presented.

Keywords: pretreatment micro-electrolysis internal electrolysis orthogonal test

1 引言

焦化废水是一种含酚类、多环芳香族化合物及氮、氧、硫的杂环化合物等有毒有害和难降解有机化合物的废水,其中 COD_{Cr} 、 $\text{NH}_3\text{-N}$ 浓度较高,变化范围大,是一种典型难处理的工业废水。当前大多数处理系统采用生化系统处理焦化废水,因此预处理的成败就决定了整个处理系统能否正常运行。利用电化学法处理有毒有害的工业废水,尤其是难于生化降解、对人类危害极大的“三致”有机污染物,将其降解或转化为可生物降解物质,是当前世界水处理领域相当活跃的研究热点之一。本文主要介绍复合电化学法扩大规模预处理国内某焦化厂废水的研究内容及结果。

2 试验部分

2.1 仪器设备及原材料

试验用仪器设备主要有岛津 AU220 分析天平 1 台,内电解反应器(自制)1 台、微电解发生装置(自制)1 台、空气压缩机 2 台。原材料有铸铁屑 42 kg、微电解发生装置填料 A 和石英砂。试验一次用水 30 L。每个水样测定 2~4 次取平均值。

2.2 废水水质

试验废水取自国内某焦化厂,其废水水质指标见

表 1。

表 1 国内某焦化厂废水水质

| 序号 | 测定指标 | pH 值 | $\text{COD}_{\text{Cr}}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ | $\text{NH}_3\text{-N}/\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ | 温度/ $^{\circ}\text{C}$ |
|-----|------|------|--|--|------------------------|
| 1 号 | | 9.0 | 3108 | 316 | 35~80 |
| 2 号 | | 7.0 | 2616 | 738 | 35~80 |

2.3 内电解试验

铁碳内电解试验设计见表 2。

表 2 内电解试验因素及水平

| 因素 | A | B | C | D | E |
|----|------|------------------------|-------------------------------------|--------|-----------------------------|
| 水平 | pH 值 | 温度/ $^{\circ}\text{C}$ | 曝气量/ $\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ | 停留时间/h | $V_{\text{出}}:V_{\text{进}}$ |
| 1 | 7.0 | 40 | 80 | 1.5 | 0.6 |
| 2 | 7.5 | 45 | 100 | 2.0 | 0.55 |
| 3 | 8.0 | 50 | 120 | 2.5 | 0.5 |
| 4 | 8.5 | 55 | 140 | 3.0 | 0.4 |

2.4 沉淀试验

铁碳内电解反应出水进行沉淀反应,因素选择试验设计见表 3。

表3 沉淀试验因素

| pH值 | 11.5 | 12.0 | 12.5 | 13.0 |
|--------|------|------|------|------|
| 沉淀时间/h | 2.0 | 2.0 | 2.0 | 2.0 |
| | 2.5 | 2.5 | 2.5 | 2.5 |
| | 3.0 | 3.0 | 3.0 | 3.0 |

2.5 微电解试验

沉淀池出水经 pH 值调整后,进入微电解发生器。微电解试验设计见表 4。

表4 微电解试验因素及水平

| 因素 水平 | A pH 值 | B 停留时间/h | C 曝气量/L·min ⁻¹ | D 电压/V |
|----------|-----------|-------------|------------------------------|-----------|
| 1 | 7.0 | 2.0 | 70 | 9.0 |
| 2 | 8.0 | 2.5 | 80 | 10.0 |
| 3 | 9.0 | 3.0 | 90 | 11.0 |

2.6 分析方法

分析方法采用国家标准方法。COD_{Cr}分析检测采用国家标准方法 GB 11914—89 重铬酸盐法。NH₃-N 分析检测采用国家标准方法 GB 7478—87 蒸馏和滴定法。pH 值测定采用电极法。温度测量采用 0~100℃ 量程的温度计。

3 结果及分析

3.1 内电解试验结果与分析

做内电解正交试验 L₁₆(4³)。由试验结果可知,以 COD_{Cr}降解百分率为考察指标,各因素的重要性依次

为:填料容积比>pH>停留时间>曝气量>温度。以 NH₃-N 降解百分率为考察指标,各因素的重要性依次为:温度>填料容积比>曝气量>停留时间>pH 值。综合考虑两个指标和处理成本,确定最佳条件为 A₄B₄C₁D₂E₃。

3.2 沉淀反应试验结果与分析

以 COD_{Cr}降解百分率为考察指标,沉淀试验结果见表 5。

表5 沉淀试验结果

| 因素 水平 | A pH 值 | B 停留时间/h | C 曝气量/L·min ⁻¹ | D 电压/V |
|----------|-----------|-------------|------------------------------|-----------|
| 1 | 7.0 | 2.0 | 70 | 9.0 |
| 2 | 8.0 | 2.5 | 80 | 10.0 |
| 3 | 9.0 | 3.0 | 90 | 11.0 |

综合考虑沉淀试验结果和处理成本,最后确定沉淀最佳条件为 pH=11.5,沉淀时间为 2.5 h。

3.3 微电解试验结果与分析

做内电解正交试验 L₉(3⁴)。由试验结果可知,以 COD_{Cr}降解百分率为考察指标,各因素的重要性依次为:曝气量>pH>停留时间>电压。以 NH₃-N 降解百分率为考察指标,各因素的重要性依次为:电压>pH>停留时间>曝气量。综合考虑两个指标和处理成本,确定最佳条件为 A₃B₃C₂D₁。

3.4 验证试验(表 6)

表6 验证试验结果

| 项 目 | 内电解 进水浓度 /mg·L ⁻¹ | 内电解出水浓度 /mg·L ⁻¹ | 沉淀出水浓度 /mg·L ⁻¹ | 电解出水浓度 /mg·L ⁻¹ | 总去除率/% |
|--------------------|---------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|--------|
| COD _{Cr} | 1 | 2629 | 1538 | 1006 | 81 |
| | 2 | 2629 | 1557 | 1079 | 79 |
| | 3 | 2629 | 1516 | 1062 | 81 |
| NH ₃ -N | 1 | 985 | 466 | 388 | 52 |
| | 2 | 985 | 451 | 370 | 54 |
| | 3 | 985 | 489 | 413 | 50 |

4 结论

试验结果表明,这种处理流程是可行的,可得出如图 1 所示的预处理工艺流程:

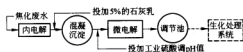


图1 预处理工艺流程图

参考文献

- 张艺文. 微电解-混凝-SBR 法处理焦化废水. 中国给水排水, 2003, 19: 7-8
- 傅立峰, 等. 粒子群电解法降解焦化废水中酚的影响因素研究. 农业环境科学学报, 2004, 23(6): 1139-1143
- Craig D R, et al. Efficient electrochemical destruction of organic wastes. AEA Technology, 1991, 24: 75-78

高温下固体颗粒层过滤除尘技术的实验室研究

秦红霞 宗燕兵 何 鹏 宋军涛 苍大强

(北京科技大学)

摘 要: 采用固体颗粒层,在高温下进行过滤除尘实验,通过实验室实验,研究了温度对颗粒层过滤除尘性能的影响,尤其是温度对除尘效率和床层压力损失的影响。为颗粒层高温除尘工艺的放大和工程化打下了基础。

关键词: 除尘 高温 颗粒层 除尘效率 压力损失

Experimental Study on Particles Filter under High Temperature of Dust-Clearing Technology

Qin Hongxia Zong Yanbing He Peng Song Juntao Cang Daqiang

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: In order to develop an adaptive dust-removing, a kind of filter with sand as the percolation medium were discussed in the experiment. The effect of temperature on the characteristic of granular bed filter for high temperature dust removal was studied and a relation of temperature versus dust removal efficiency and pressure drop was obtained, which are beneficial to put it into application at its earliest.

Keywords: dust removal high temperature granular bed filter dust removal efficiency pressure drop

1 引言

本文采用固体颗粒层,在高温下进行过滤除尘实验。通过实验室实验,研究了温度对颗粒层过滤除尘性能的影响,尤其是温度对除尘效率和床层压力损失的影响。为颗粒层高温除尘工艺的放大和工程化打下了基础。

2 实验设备

2.1 实验系统图^[5]

图1为实验系统图。其中, A_1 、 A_2 为鼓风机;E为布料器;F为加热炉;G为压力平衡管; V_1 、 V_2 、 V_3 、 V_4 为阀门;B为U形压力计; C_1 为粉尘收集器; S_1 为粉尘自动测量仪; Mp_1 、 Mp_2 为热球风速仪; P_1 、 P_2 为毕托管。

整个系统包括两个流程:一是正吹过滤高温含尘气体;二是反吹清除过滤层捕集的灰尘。

2.2 实验系统的工作步骤

如图1所示,正吹流程为:关闭阀门 V_3 、 V_4 ,打开阀门 V_1 、 V_2 ,将控温柜调节到预先设定好的温度,调节入尘量和风量,空气经鼓风机 A_1 进入加热炉F进行加热,然后经布料器形成的高温含尘气体经阀门 V_1 进入

过滤器,经颗粒层过滤后的含尘气体通过阀门 V_2 逸出,在 S_1 处测量出口含尘气体的浓度。

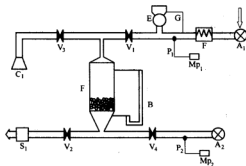


图1 实验系统图

反吹流程:关闭阀门 V_1 、 V_2 ,打开阀门 V_3 、 V_4 ,用鼓风机 A_2 反吹,将过滤介质吹到近流化状态,原来被过滤介质捕集到的粉尘被气流带走,通过管道,在阀门 V_3 处装个粉尘收集器 C_1 ,收集反吹出来的粉尘。

2.3 实验方法

实验方法如下:

(1) 将过滤介质装入除尘器本体中,并使过滤层

厚度为设定值;

(2) 打开功率为 3 kW 的风机, 调节阀门 V_1 , 使入口风速达到 8 m/s 左右, 恒定此速度, 记录此时实验本体的压力降和入口风速;

(3) 调节控温柜, 将温度设为实验所需要的温度;

(4) 开始以 2 r/min 的速度匀速布尘, 并记录加入粉尘量;

(5) 用热电偶测量风口、床前、床后不同部位的温度, 并用 U 形压力计测量风口、床前、床后不同部位的压力差;

(6) 收集未被捕集到的粉尘, 计算除尘效率;

(7) 计算不同温度下的除尘效率、压力损失, 并做出除尘效率、压力差与温度关系图。

3 实验结果分析

3.1 除尘效率随温度变化的实验

实验参数 1: 采用粒径为 1.17~1.40 mm 的普通沙子作为过滤介质, 过滤时间为 10 min, 进行过滤除尘实验, 得到如图 2 所示的除尘效率与温度关系。

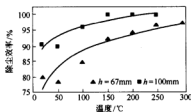


图2 除尘效率与温度关系图

实验参数 2: 采用不同粒径的石英砂作为过滤介质, 过滤层厚度为 100 mm, 过滤除尘时间为 10 min, 进行过滤除尘实验后, 得到其除尘效率与温度关系如图 3 所示。

由图 2 和图 3 可以看出, 影响除尘效率的因素有温度、过滤介质种类、过滤介质的粒径、过滤床层的厚度等。随着温度的升高, 除尘效率在总体上呈上升趋势。当其他实验条件相同时, 过滤层越厚, 除尘效率越高; 过滤介质粒径越小, 除尘效率越高, 这两点与常温下进行颗粒介质过滤除尘实验得到的结论是一致的^[5]。

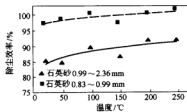


图3 除尘效率与温度关系图

3.2 压力差随温度变化的实验

压力损失是表征颗粒层除尘器性能的一个重要指标。关于冷态(气流中不含粉尘)情况下的颗粒层压力损失的研究已相当成熟, 但当颗粒层除尘器在进行含尘气流的过滤过程中, 其压力损失是非稳态的, 因此, 以下实验主要是针对高温下颗粒层过滤除尘实验的压力损失与温度关系而设计的。

实验参数 3: 采用相同的粒径为 1.17~1.40 mm 的普通砂作过滤介质, 不同过滤层厚度, 过滤时间为 10 min, 进行过滤除尘实验, 得到其压力损失与温度的关系, 如图 4 所示。

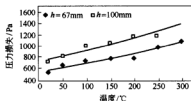


图4 压力损失与温度关系

实验参数 4: 采用不同粒径的石英砂作为过滤介质, 过滤层厚度为 100 mm, 过滤时间为 10 min, 进行过滤除尘实验, 得到压力损失与温度的关系, 如图 5 所示。

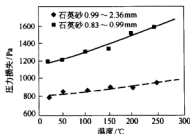


图5 压力损失与温度关系

由图 4 和图 5 可以看出, 在过滤风速和过滤时间一定的情况下, 压力损失与过滤床层厚度、温度有很大关系, 过滤床层越厚, 床层压力损失越大; 温度越高, 床层压力损失越大。这是由于温度越高, 含尘气体热运动激烈, 与器壁碰撞加剧, 从而使得床层压力损失增大。

4 结论

(1) 在高温下, 采用固体颗粒层进行除尘实验, 其除尘效率与床层压力损失均随着温度升高而增加。

(2) 高温下颗粒层过滤除尘的除尘效率、压力损

失与过滤层厚度、过滤介质粒径的关系与常温下的实验结果相一致。

(3) 综合考虑除尘效率、压力差与过滤床层厚度和过滤介质粒径之间的关系,可以确定最佳的实验参数。

参考文献

- 1 许世森. 温度对移动颗粒层过滤高温除尘性能影响的研究. 中国电机工程学报, 1999, 19(10): 68~71
- 2 许世森. 移动颗粒层过滤及旋风分离的高温除尘研究: [学位论文]. 西安: 西安交通大学能源与动力工程学院, 1996
- 3 夏兴祥. 高温除尘技术综述. 化工机械, 2000, 27(1): 47~52
- 4 邵时旺. 移动床颗粒层过滤系统高温高压除尘研究: [学位论文]. 西安: 西安交通大学动力工程及工程热物理系, 2002
- 5 李翔, 白皓, 苍大强, 等. 固体颗粒床高温除尘器的等温实验研究. 北京科技大学学报, 2004, 26(1): 18~21

1 许世森. 温度对移动颗粒层过滤高温除尘性能影响的研究. 中

压力损失对颗粒床除尘的影响研究

何 鹏 宗燕兵 秦红霞 苍大强

(北京科技大学)

摘 要: 实验研究了不同温度下,过滤床层前后的压力损失。用 Ergun 公式对压力损失进行了讨论研究,回归得出了 Ergun 公式中的常数 A 、 B 与 ϕ_s 的关系,有利于进一步对动态压力损失分析研究。

关键词: 颗粒床 压力损失 除尘

Pressure Drop of Granular Bed under the Filtration Condition

He Peng Zong Yanbing Qin Hongxia Cang Daqiang

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: The effect of temperature on the characteristic of granular bed filter for high temperature dust removal was studied, and pressure drop was obtained. Examples are given to show how to determine the proportional constant in the pressure drop model by the experimental data finally. Moreover, the relation ϕ_s and the coefficient of A or B was studied by using method of regression.

Keywords: granular bed filter pressure drop dust-cleaning

1 引言

颗粒层除尘器以其耐高温、耐腐蚀、不燃、不爆和除尘效率高等优点而越来越多地应用于水泥、陶瓷、炼焦、化工和冶金等方面^[1]。然而,从国内外应用情况来看,颗粒层除尘器很少能达到预期的除尘效果。原因是随着过滤时间的增加,颗粒层表面及内部积灰量增加,阻力随之增大,导致孔隙内流速提高,最终出现局部穿孔或沟流现象,粉尘随气流直接穿过颗粒层,从而使除尘效率降低。为保持除尘器的正常运行,就需要及时清灰或更换滤料^[2]。研究冷态压损的意义不仅在于确定床层厚度、清灰动力,同时也是研究动态过滤过程的基础。

2 实验方法和装置

颗粒床除尘器实验装置如图1所示。床层厚度分别为 $L=80$ mm, 床层过滤面积 0.7 m², 颗粒滤料为石英砂, 过滤介质的粒径为 $1.2\sim 1.7$ mm、 $1.7\sim 2.2$ mm、 $1.5\sim 3.2$ mm, 过滤速度 0.3 m/s。常温下空气动力粘度 18.1×10^{-6} kg/(m·s), 空气密度 1.205 kg/m³。

实验用石英砂的物料特性如表1所示。

表1 石英砂的物料特性

| 项 目 | 分析数据 | 项 目 | 分析数据 |
|-----------------------|-------|-------------------------|------|
| 含泥量/% | 0.05 | 烟酸可溶性/% | 0.02 |
| 密度/g·cm ⁻³ | 2.66 | 耐酸度/% | 98 |
| 破碎性/% | 0.35 | 松装密度/g·cm ⁻³ | 1.47 |
| 氧化率/% | 99.30 | 莫氏硬度 | 7.50 |

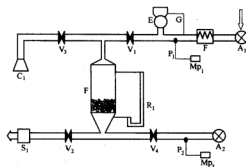


图1 试验系统示意图

A_1 、 A_2 —鼓风机; E —布料器; F —热风炉; V_1 — V_6 —阀门;

R_1 —U形压力计; C_1 —粉尘收集器; S_1 —粉尘自动测量仪;

M_{p1} 、 M_{p2} —热球风速计; P_1 、 P_2 —毕托管

3 实验结果

计算结果如表2所示。

表2 不同大小的过滤介质计算结果

| 编号 | 粒径大小/mm | 堆密度/kg·m ⁻³ | 空隙率 | 形状系数 | 压力损失/Pa |
|-----|---------|------------------------|-------|------|---------|
| 试验1 | 1.2~1.7 | 1.47 | 0.441 | 0.72 | 315 |
| 试验2 | 1.7~2.2 | 1.48 | 0.437 | 0.70 | 168 |
| 试验3 | 1.5~3.2 | 1.50 | 0.430 | 0.68 | 207 |

利用 Ergun 公式研究颗粒床的压力损失变化。

$$\frac{\Delta p}{L} = 150 \frac{\mu(1-\epsilon)^2}{d_p^2 \epsilon^3} u_d + 1.75 \frac{\rho(1-\epsilon)}{d_p \epsilon^3} u_d^2 \quad (1)$$

式中 Δp ——床层压降, Pa;

u_d ——一种折合的“空床”或者“空管”截面平均流速, m/s;

μ ——气体黏性系数, Pa·s;

ϵ ——空隙率;

d_p ——球体直径, m;

L ——床层高度, m。

在 Ergun 方程之后,许多学者^[3-5]对其中的 Ergun 常数提出质疑,认为 A 和 B 并不是常数,而是与介质的性质有关,因此 Ergun 方程的缺陷主要表现在以下两点:

(1) Ergun 方程仅仅考虑球形颗粒、细砂和细炭粒等,而没有考虑非球形颗粒以及其表面粗糙度对床层压降的影响;

(2) Ergun 方程没有考虑由于边壁效应而引起的孔隙率在近壁处的增加;经后试验证明在近壁面 1~3 个颗粒粒径处,介质孔隙率大约增加 1 倍,出现速度高峰,它将比平均速度大 30%~100%;而导致边壁效应的参数主要是床层直径与颗粒直径的比值(D/d_p),此比值越小,壁面效应越明显,因此,边壁效应对多孔介质的流动和传热有重要的影响^[6,7]。

对试验选择的 3 种粒径滤料砂子,分别通过计算砂粒的堆密度 $\rho_{\text{料堆}}$ 可以计算出砂粒的空隙率 ϵ 。根据床内空隙率和形状系数的关系,可以确定试验测定的 3 种粒度相对应的形状系数 ϕ_s 。

粒度分析可以得出 $\rho_{\text{料堆}} = 1.47 \text{ kg/m}^3$, 根据公式:

$$\epsilon = \frac{V_{\text{空隙}}}{V_{\text{料堆}}} = 1 - \frac{\rho_{\text{料堆}}}{\rho_{\text{料}}} \quad (2)$$

将试验原始数据按上述方法整理成 F_v 和 $Re/(1-\epsilon)$ 的形式,然后对它们进行线性回归分析,各自回归后的图形如图 2~图 4 所示。

为了更加清楚地了解形状系数对 A 和 B 的影响,做出 A 和 B 随着形状系数的变化曲线列在图 5 和图 6 中。

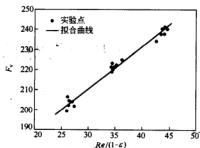


图2 试验1的 $F_v-Re/(1-\epsilon)$ 试验拟合曲线

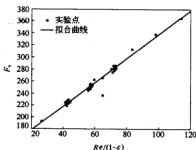


图3 试验2的 $F_v-Re/(1-\epsilon)$ 试验数据拟合曲线

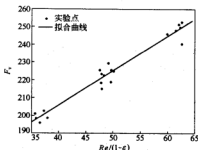


图4 试验3的 $F_v-Re/(1-\epsilon)$ 试验数据拟合曲线

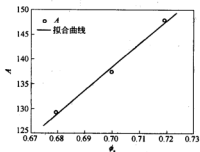


图5 系数 A 随形状系数 ϕ_s 变化情况

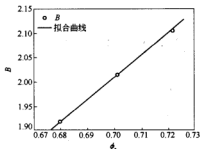


图6 系数 B 随形状系数 ϕ_s 变化情况

对固定床内压降随着砂粒粒度的变化进行了试验研究,试验结果进行误差分析和归纳整理,可以得到如下关联式:

$$\phi_s = 0.68, F_v = 1.91 Re / (1 - \epsilon) + 129.3$$

$$\phi_s = 0.70, F_v = 2.01 Re / (1 - \epsilon) + 137.6$$

$$\phi_s = 0.72, F_v = 2.10 Re / (1 - \epsilon) + 147.5$$

得到 A 和 B 与形状因子的关系:

$$A = 455\phi_s - 180$$

$$B = 4.5\phi_s - 1.14$$

4 结论

(1) 工业颗粒层除尘器过滤介质中的流动状态处

于过渡区,采用 Ergun 方程计算压损会导致很大偏差,即将层流阻力与紊流阻力相加不能用于描述过渡区压损随过滤风速的变化关系。

(2) 试验证明, Ergun 方程计算颗粒床除尘前后的压力损失时, A 和 B 与形状系数呈线性关系。

参考文献

- 1 李慧仁. 高温除尘设备发展现状. 化工装备技术, 1996, 17(1): 45~50
- 2 向晓东. 现代除尘理论与技术. 北京: 冶金工业出版社, 2002
- 3 Einfeld B, Schnitzlein K. The influence of confining walls on the pressure drop in packed beds. Chemical Engineering Science, 2001, 56: 4321~4329
- 4 Macdonald I F, El-Sayed M S, Mow K. Flow through porous media-the Ergun equation revisited. American Chemical Society, 1979, 18 (3): 199~208
- 5 Max Leva, Milton Grummer. Pressure drop through packed tubes. part 3: Prediction of voids in packed tubes. Chemical Engineering Progress, 1947, 43(12): 713~718
- 6 Bernadof J, Brenner G, Durst F. Numerical analysis of the pressure drop in porous media flow with lattice Boltzmann automata. Computer Physics Communications, 2000, 129: 247~255
- 7 郑裕铨, 鲁钟祺. 流体力学. 北京: 机械工业出版社, 1979: 144~156

南钢高炉煤气布袋除尘工艺应用实践

苍大强 黄永强

邓小明 唐庆广

(北京科技大学)

(南昌钢铁有限责任公司)

摘 要: 结合南钢高炉使用干法布袋除尘工艺的实践,阐述了高炉煤气布袋除尘的工艺设备和操作特点,并就其存在的一些工艺设计和操作问题进行了分析和探讨。

关键词: 高炉煤气 布袋除尘 气流分布 破损

Innovation of the Bag House De-dusting Technology for BF Gas at Nanchang Steel

Cang Daqiang Huang Yongqiang

Deng Xiaoming Tang Qingguang

(University of Science and Technology Beijing)

(Nanchang Iron and Steel Co., Ltd.)

Abstract: The existing equipment and operational characteristics of the bag house de-dusting for blast furnace gas in Nanchang steel are described in combination with its innovation practice. The gas distribution inside the bag house and the destroy reasons were analyzed.

Keywords: BF gas bag house de-dusting gas distribution breakout

1 引言

2000年南钢1号高炉大修采用布袋干法除尘工艺,投入使用后出现一些问题,经过一系列的改进,显现其布袋系统现能满足生产要求。2002年3号高炉煤气布袋除尘系统投入使用,通过优化工艺和操作制度,现除尘系统已正常运行3年以上

2 1号高炉布袋除尘的应用与改造

2000年元月1号高炉(350 m³)大修竣工投产,煤气除尘采用布袋除尘工艺。箱体个数:5个;布袋箱体:φ3380 mm;滤袋规格:φ120 mm×6000 mm;箱体滤袋总数:176;箱体过滤面积398 m²;总过滤面积1990 m²,设计能力:10×10⁴ m³/h;过滤负荷为:50 m³/(m²·h);使用氮气脉冲反吹,不设降温装置。布袋除尘设施投入使用后,经常出现煤气含尘量大于30 mg/m³,布袋压差大于6 kPa,测漏难,滤袋破损和脱落等问题。其原因是开炉初期炉况波动大外,过滤负荷重、荒煤气气流不均、布袋安装结构不合理等,通过不断改进与调整操作,现布袋除尘设施能较好满足生产要求。

2.1 增加箱体

当初设计5个箱体,设计处理煤气量为10×10⁴ m³/h(实际发生量为8.5×10⁴ m³/h左右),过滤负

荷按使用Nomex滤袋50 m³/(m²·h)考虑,但投产后煤气温度经常持续偏高(最高达280℃),而Nomex滤袋不耐高温(承受温度瞬间230℃),滤袋破损多,故改用玻纤滤袋,承受温度瞬间可达300℃,但抗折性较差,过滤风速较低,而实际8.5×10⁴ m³/h左右的煤气流量对玻纤布袋造成负荷过重,布袋破损较多,故先后增加了2个箱体,使箱体总数增加为7个,布袋过滤负荷从42.7 m³/(m²·h)降到30.5 m³/(m²·h),滤袋破损大为减少。

2.2 箱体荒煤气的进气改造

荒煤气的进气方式主要有两种:中部进气和下部进气。1号高炉荒煤气进气选用中部进气方式。但在荒煤气进口处的滤袋破损较多,对增设的箱体的荒煤气进口由中部进气改为下部进气后,其与中部进气对比效果较好。

2.3 滤袋安装结构改进

初期出现过布袋脱落和布袋骨架变形使滤袋破裂的现象,造成煤气含尘量超标。分析为固定滤袋的卡箍长期受热膨胀,卡不紧,使滤袋脱落,布袋骨架变形则是当初设计选用的材料强度偏小且箍环间距大(图1a)。因此逐步把紧固布袋物由卡箍式改为弹簧胀圈式,并对骨架进行改造与加固,箍环间距由

200 mm改为 100 mm(图 1b), 箍环由原来的 9 个增加到 17 个, 加大了骨架的强度, 较好地解决了问题。

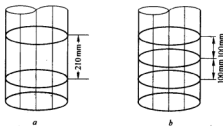


图 1 1 号高炉布袋骨架结构

2.4 布袋检漏改进

初期煤气检漏采用人工检测, 不能及时反映煤气质量问题。引进布袋煤气含尘自动检测技术后, 可在线检测煤气含尘量并对箱体滤袋破损自动报警, 并结合人工检查的方法, 可有效地找出有布袋破损的箱体。

2.5 1 号高炉布袋除尘存在的问题

1 号高炉布袋除尘虽能保证高炉正常生产的需要, 但仍存在着以下问题: 荒煤气进气方式不合理, 该套除尘器仍有 5 个箱体的进气方式为中部进气, 煤气流不均易造成滤袋破损; 很多阀门非液动, 操作不灵活而无法进行离线反吹。

表 1 1 号高炉布袋破损情况统计表

| 时 间 | 号 数 破损数量 | 1 号 | 2 号 | 3 号 | 4 号 | 5 号 | 0 号 | 合 计 |
|--------|-------------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|------|
| 2000 年 | | 165 | 321 | 249 | 365 | 367 | | 1467 |
| 2001 年 | | 198 | 101 | 122 | 70 | 58 | | 549 |
| 2002 年 | | 51 | 197 | 473 | 226 | 65 | 68 | 1080 |
| 2003 年 | | 214 | 102 | 8 | 98 | 272 | 203 | 897 |
| 2004 年 | | 5 | 24 | 27 | 8 | | | 64 |
| 合 计 | | 633 | 745 | 879 | 767 | 762 | 271 | 4057 |

3 3 号高炉煤气布袋除尘的应用

3 号高炉(380 m³)2002 年 2 月投产, 煤气干法布袋除尘采用的是氮气脉冲反吹除尘器。布袋除尘主要参数为: 箱体个数: 8 个; 布袋箱体: $\phi 3424$ mm; 滤袋规格: $\phi 130$ mm \times 6000 mm; 箱体滤袋总数: 184 个; 箱体过滤面积 450.6 m²; 总过滤面积 3604.8 m²; 设计能力: 13×10^4 m³/h; 过滤负荷为: 36.063 m³/(m²·h), 不设升降温装置。至今布袋除尘系统安全正常运行三年半, 布袋未有破损, 净煤气含尘量 5 mg/m³ 以下, 为热风炉及其他煤气使用单位提供了优质的煤气。

3.1 选择合理的过滤负荷

3 号高炉煤气布袋设计过滤负荷为 36.063 m³/(m²·h)。目前 3 号高炉煤气实际发生量为 11 万 m³ 左右, 布袋过滤负荷为 30.5 m³/(m²·h), 有利于布袋维护。

3.2 荒煤气均布技术改进

3 号高炉为下部进气, 同时改进导流管均布荒煤气流技术(图 2), 避免了煤气流直接冲刷在滤袋上而造成滤袋破损, 即在布袋筒体内增设导流管。导流管

下部有 3 条槽孔, 进入导流管的荒煤气从下部 3 条槽孔排出进入筒体, 一股气流分解成了 3 股气流, 减缓了荒煤气对布袋的直接冲击力实现了高炉荒煤气流的均匀分布, 降低了荒煤气流对布袋的直接冲刷, 布袋负荷均衡。

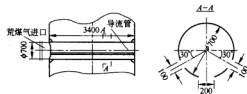


图 2 高炉煤气布袋除尘导流示意图

3.3 选用合适的滤袋材质

3 号高炉布袋选用氟美斯针刺毡材质(FMS-9806)滤袋, 利用特殊工艺而制得的新型耐高温型集尘袋用过滤毡和 PTFE(聚四氟乙烯)微孔覆膜的处理工艺。这种滤料具有耐高温、耐磨的特性, 并能降低运行阻力, 提高过滤风速, 过滤效率高, 清灰变得容易, 所以使用覆膜滤料可使袋式除尘过滤机理由深层过滤进展到真正的表面过滤。

表2 FMS-9806 产品性能

| | | |
|--|---------------|------|
| 产品名称 | 氟美斯复合针刺过滤毡 | |
| 产品代号 | FMS-9806 | |
| 厚度/mm | 1.8 | |
| 单位质量/g·m ⁻² | ≥800 | |
| 断裂强度 /N·25 mm ⁻¹ | 经向(N/25 mm) | 1600 |
| | 纬向(N/25 mm) | 1400 |
| 推荐过滤风速/m·min ⁻¹ | 1.2~1.5 | |
| 耐温/℃ | 80~280 | |
| 透气性/dm ³ ·(m ² ·s) ⁻¹ | 90 | |
| 特点 | 耐高温型, P84, 玻纤 | |
| 应用 | 焦炭、钢铁行业 | |

3.4 采用离线的反吹方式

在线反吹方式为滤袋对煤气过滤工作时进行反吹;离线反吹是关闭箱体进出口蝶阀,滤袋停止过滤工作时进行反吹。3号高炉煤气布袋除尘反吹方式选择了离线反吹,而1号高炉煤气布袋除尘反吹方式是在线反吹。

在线反吹方式不影响煤气正常工作,即不降低布袋过滤负荷,但由于滤袋在对煤气进行过滤工作,需要更大的氮气反吹压力,另外,还存在灰尘再附现象,即灰尘脱落后来不及掉至灰斗又重新吸附到布袋上,反吹后除尘器进出口压差值由5 kPa下降到4 kPa左右,每天需反吹4~5次。离线反吹是滤袋停止过滤工作,反吹后除尘器进出口压差值由5 kPa可下降到2.5 kPa左右,各个箱体分别进行,通常每天只需反吹1~2次,但此方法会降低过滤负荷。

总之,离线反吹方式较在线反吹方式节约了氮气消耗,同时减少了反吹次数并可相应降低氮气反吹压力,避免因反吹频繁及反吹压力过高而造成滤袋受损,并可有效避免灰尘再附。

3.5 规范操作工艺

控制进入布袋的荒煤气温度对布袋长期稳定运行极为重要。滤袋对煤气温度要求较高,煤气温度低,吸附在滤袋表面的灰尘易结露,使滤袋表面板结,造成透气性差;煤气温度高(300℃)则会熔融滤袋表面,影响滤袋的除尘效果。因而,要求高炉值班室严格控制好煤气温度,尽量把进入箱体的煤气温度稳定在100~250℃之间。如荒煤气温度低于100℃或高于250℃时,先采取炉内调整,特殊情况煤气放散,甚至切断煤气,避免低温或高温的煤气进入箱体使滤袋板结或熔融,降低其寿命。

4 结论

- (1) 对于中型高炉,由于受场地或投资限制,一般不设煤气升降温装置,因此要选用耐温性好的玻纤材质或含玻纤复合材料滤袋,但其抗折性较差,过滤负荷不能过重,对于新建高炉煤气布袋除尘器,应适当留有增加箱体的余地,以适应高炉扩容和强化冶炼的需要。
- (2) 采用下部进气并配导流管均布荒煤气流,能较好避免由于局部过滤风速高而造成的布袋破损。
- (3) 选用PTFE微孔覆膜滤料和采用离线的反吹方式,能提高反吹清灰效果,降低布袋运行时的压力差,有利于布袋寿命。

邢钢转炉污泥再资源化的试验研究^{*}

李鑫^{1,2} 王灿国² 孙汉勇¹ 王习东²

(1 邢钢烧结厂 2 北京科技大学)

摘 要: 针对邢钢转炉污泥的特点,结合邢钢球团生产工艺,对邢钢转炉污泥的资源化处理进行了系统的试验室试验与工业试验。试验研究了转炉污泥加入量对铁球团质量的影响,在一定膨润土配比时,随着转炉污泥配入量的增加,生球的抗压强度和落下强度、生球爆裂温度以及高温焙烧后强度均不断提高。当转炉污泥配入量达到 12%,膨润土配比为 0.5%~1.5%,生球抗压落下强度以及各项冶金性能均能满足炼铁生产要求。配加了 12% 的转炉污泥进行了工业实验,生球与成品球团矿产质量稳定,炉况顺行,未对高炉生产造成任何影响。

关键词: 转炉污泥 球团 冶金性能 球团强度

Experimental Research on Recycling for Xinggang's Converter Sludge

Li Xin^{1,2} Wang Canguo² Sun Hanyong¹ Wang Xidong²

(1 Xinggang Sinter Plant 2 University of Science and Technology Beijing)

Abstract: Experiments on lab and plant was carried out on recycling process for Xinggang's converter sludge. The effect of the amount of converter sludge on pellet's quality was observed. Resistance to intensity, resistance to dropping, explosive temperature and intensity is increasing with the increase of the amount of converter sludge under certain ratio of bentonite. The ratio of bentonite is about 0.5%~1.5% when the amount of converter sludge is 12%. In addition, the metallurgical characters meet production's demand. With charging 12% converter sludge, the industrial experiment was going very well without any bad effects on blast furnace.

Keywords: converter sludge pellet metallurgical properties pellet intensity

1 引言

顶吹氧气转炉吹炼过程中产生的烟气经湿法除尘后即即为转炉污泥。转炉污泥量(干重量)一般为钢产量的 2% 左右,转炉污泥含铁高,有害杂质少,并含有相当数量的氧化钙等碱性氧化物。由于转炉污泥具有很高的利用价值,许多人对转炉污泥的利用进行了研究,如:利用转炉污泥低温烘烤生产炼钢用氧化球团^[1]、利用竖炉生产炼铁球团与冷固结球团等^[2~5]以及以配料方式或以喷水方式将污泥加入烧结矿等^[6,7]。但是由于转炉污泥粒度细小,含水量高且有一定黏性,进行烧结与生产球团时不易与其他物料混合,当以喷水方式加入时,易堵塞水管,影响生产。因此,转炉污泥的再资源化利用受到很大限制。

本课题针对邢钢转炉污泥的特点,结合邢钢球团生产工艺,首先对邢钢转炉污泥进行干燥、破碎、筛分,然后代替膨润土加入球团矿进行污泥的资源化处理。

在系统实验室试验的基础上,进行了工业试验,取得了良好的试验结果。

2 试样组成与试验步骤

试验用邢钢转炉污泥的化学组成如表 1 所示,利用此转炉污泥部分代替膨润土进行铁球团的生产,各试样的污泥含量以及试样的化学成分如表 2 所示,其中 12 号试样为没有污泥时的基准试样。

表 1 邢钢转炉污泥化学成分(%)

| TFe | FeO | SiO ₂ | CaO | MgO | Al ₂ O ₃ | S | P |
|-------|-------|------------------|------|------|--------------------------------|-------|-------|
| 62.15 | 62.45 | 7.26 | 1.61 | 3.14 | 0.19 | 0.103 | 0.040 |

试验步骤是利用表 2 所示的试样进行球团生产与性能检测,试验考察了水分、污泥含量以及焙烧温度等对球团强度等的影响,检测了球团的冶金性能,并进行了工业应用。

^{*} 国家自然科学基金资助项目(No. 50174026, No. 50425415)。

表2 造球混合料化学成分(%)

| 序号 | 膨润土配比 | 生 泥 配 比 | TFe | FeO | SiO ₂ | CaO | MgO | Al ₂ O ₃ | S | P |
|----|-------|---------|-------|-------|------------------|------|------|--------------------------------|-------|-------|
| 1 | 0.5 | 4 | 64.71 | 25.61 | 6.92 | 0.34 | 0.48 | 0.53 | 0.035 | 0.012 |
| 2 | 1.0 | 4 | 64.38 | 25.49 | 7.17 | 0.35 | 0.51 | 0.64 | 0.035 | 0.012 |
| 3 | 1.5 | 4 | 64.05 | 25.37 | 7.42 | 0.35 | 0.54 | 0.74 | 0.034 | 0.012 |
| 4 | 0.5 | 8 | 64.57 | 27.14 | 6.95 | 0.40 | 0.60 | 0.52 | 0.038 | 0.013 |
| 5 | 1.0 | 8 | 64.24 | 27.02 | 7.20 | 0.40 | 0.63 | 0.63 | 0.037 | 0.013 |
| 6 | 1.5 | 8 | 63.91 | 26.9 | 7.45 | 0.40 | 0.65 | 0.73 | 0.037 | 0.013 |
| 7 | 0.5 | 12 | 64.43 | 28.67 | 6.97 | 0.45 | 0.71 | 0.51 | 0.040 | 0.014 |
| 8 | 1.0 | 12 | 64.05 | 28.55 | 7.22 | 0.45 | 0.74 | 0.62 | 0.040 | 0.014 |
| 9 | 1.5 | 12 | 63.87 | 28.43 | 7.47 | 0.45 | 0.76 | 0.72 | 0.040 | 0.014 |
| 10 | 0 | 4 | 65.54 | 25.73 | 6.67 | 0.34 | 0.46 | 0.43 | 0.035 | 0.012 |
| 11 | 0 | 12 | 65.26 | 28.79 | 6.72 | 0.45 | 0.68 | 0.41 | 0.041 | 0.014 |
| 12 | 2.0 | 0 | 63.57 | 23.72 | 7.65 | 0.29 | 0.45 | 0.86 | 0.031 | 0.011 |

3 试验结果与分析

为摸索造球工艺,选择不同成分的试样进行了不同水分时的造球试验,并检测了水分对生球抗压强度与落下强度的影响,结果如图1和图2所示。

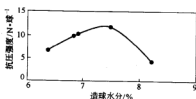


图1 造球水分与生球抗压强度关系图

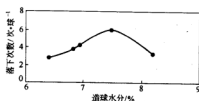


图2 造球水分与生球落下强度关系

从图1和图2可以看出,就抗压强度而言,造球水分以6.9%~7.7%为最好(生球抗压强度应大于10N/球),

而就落下强度而言,造球水分以6.9%~8.0%为最好(生球落下强度为4~6次/球)。造球时,当水分超过7.6%时,生球表面光滑度较低,因此,试验时应将水分控制在6.9%~7.6%。

对表2中的试样进行了造球试验,并检测了其生球强度等,结果如表3所示。

从表3可以看出,在一定膨润土配比时,转炉生泥配入量对生球的抗压强度和落下强度有明显的影。结果如图3和图4所示。结果表明,随着转炉生泥配入量的增加,生球的抗压强度和落下强度均在提高,转炉生泥的配入有利于改善生球的质量指标。

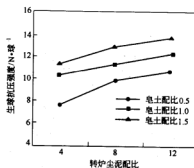


图3 转炉生泥与生球抗压强度关系

表3 生球性能测定结果

| 指 标 | 试 验 号 | | | | | | | | | | | |
|------------------------|-------|------|------|-----|------|------|------|------|------|-----|-----|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 |
| 抗压强度/N·球 ⁻¹ | 7.6 | 10.3 | 11.4 | 9.8 | 11.2 | 12.8 | 10.5 | 12.1 | 13.6 | 5.0 | 9.3 | 12.5 |
| 落下强度/次·球 ⁻¹ | 3.8 | 4.4 | 4.8 | 4.1 | 5.3 | 5.4 | 5.2 | 6 | 6.1 | 3.2 | 4.0 | 6.2 |
| 生球水分/% | 7.3 | 7.2 | 7.2 | 7.4 | 7.3 | 7.5 | 7.5 | 7.4 | 7.6 | 7.5 | 7.4 | 7.6 |
| 平均直径/mm | 4.1 | 4.7 | 5.2 | 4.2 | 5.4 | 4.4 | 3.9 | 5.6 | 4.6 | 5.2 | 4.8 | 4.5 |

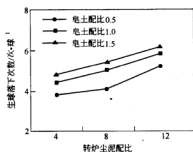


图4 转炉污泥与生球落下强度关系

当膨润土配比固定为0.5%时,随着转炉污泥量的增加,生球的抗压强度逐渐提高,当转炉污泥配入量达到8%时,可以满足生产要求,即基本达到基准样的水平;生球的落下强度虽然随污泥量的增加有所提高,但提高幅度不大,只有当污泥量提高到12%,生球落下强度指标才能满足生产要求。因此,当转炉污泥配入量达到12%,膨润土配比为0.5%~1.5%,生球抗压和落下强度均能满足生产要求,但不加膨润土只添加转炉污泥时,生球质量指标相对较差。

生球爆裂温度是其重要的性能指标之一。图5描述了不同膨润土配比时,转炉污泥量与生球爆裂温度的关系。结果表明,随着转炉污泥量的增加,生球爆裂温度有所提高,转炉污泥的配入不会影响生球的爆裂温度。由图5可知,随着膨润土配量的提高,生球的爆裂温度明显提高,这也印证了膨润土可以改善生球爆裂温度指标的结论。

而且6号、8号、9号试样的生球的爆裂温度均超过了基准试样12号,表明6号、8号、9号试验方案所生产的生球均能满足生产要求。

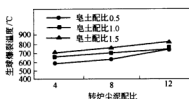


图5 转炉污泥与生球爆裂温度关系

选择6号、8号、9号、12号试样进行了高温焙烧试验,结果如表4所示,在1150~1250℃之间,6号、8号、9号、12号试样的抗压强度和转鼓强度均较好,均能满足生产要求。随着焙烧温度的提高,球团矿的抗压强度明显提高,转鼓强度有所提高,且焙烧过程中未发现熔融黏结现象。

表4 球团矿抗压强度和转鼓强度

| 试验号 | 焙烧温度 | | | | | |
|-----|----------------------------|------------|----------------------------|------------|----------------------------|------------|
| | 1150℃ | | 1200℃ | | 1250℃ | |
| | 抗压强度 /N·球 ⁻¹ | 转鼓强度 /% | 抗压强度 /N·球 ⁻¹ | 转鼓强度 /% | 抗压强度 /N·球 ⁻¹ | 转鼓强度 /% |
| 6 | 2505 | 93.2 | 3205 | 93.8 | 3395 | 94.1 |
| 8 | 2460 | 93.4 | 3160 | 94 | 3310 | 94 |
| 9 | 2570 | 94 | 3295 | 94.2 | 3490 | 94.6 |
| 12 | 2960 | 94.2 | 3470 | 94.6 | 4020 | 95.2 |

选择6号、8号、9号、12号试样进行了各项冶金性能检测试验,结果如表5所示。从测定结果可以看出,几种球团矿的低温还原粉化性能均很好, $RDI_{+3.15}$ 在92%以上。还原性能也不错,均属易还原球团矿。其荷重软化性能也都很好,几种球团矿的还原膨胀指数也都低于10%。

表5 几种球团矿的冶金性能

| 试验号 | 低温还原粉化性能/% | | | 还原性能 | | 荷重软化性能/% | | | 膨胀指数/% |
|-----|---------------|---------------|--------------|---------|----------------------------|----------|----------|------------|--------|
| | $RDI_{+3.15}$ | $RDI_{+3.15}$ | $RDI_{-0.5}$ | RI /% | RVI /%·min ⁻¹ | T_{10} | T_{40} | ΔT | RSI |
| 6 | 94.2 | 94.2 | 5.8 | 79.6 | 0.56 | 1120 | 1146 | 26 | 7.9 |
| 8 | 93.6 | 93.9 | 5.9 | 82 | 0.61 | 1115 | 1145 | 30 | 8.6 |
| 9 | 94.5 | 94.7 | 5.5 | 80.4 | 0.56 | 1116 | 1150 | 34 | 8.0 |
| 12 | 92.6 | 92.8 | 7.1 | 76.1 | 0.52 | 1128 | 1146 | 16 | 9.1 |

选择8号试样进行了工业试验,试验期原料配比为精矿粉87%、转炉污泥12%、膨润土1.0%;基准期原料配比为精矿粉98%、膨润土2.0%。

试验对比结果如表6和表7所示。可以看出:(1)试验期与基准期相比,生球的落下强度和抗压强度基

本一致,生球水分比基准期略有增加,生球质量保持稳定;(2)炉况顺行,成品球团矿产质量保持稳定,未对高炉生产造成影响;(3)从成品球团矿化学成分来看,试验期球团矿品位比基准期提高了0.77%,FeO降低了0.21%, SiO_2 降低了0.38%,在球团生产中配加转炉

尘泥可以明显提高球团矿的品位,这符合高炉生产中对精料的要求;(4)在本次试验中,配加了12%的转炉尘泥,而膨润土配比与基准期相比降低了1.0%,皂土消耗降低了11.81%,从试验结果来看,球团矿质量指

标保持稳定,其转鼓强度和抗压强度均略有提高,说明在球团生产中用转炉尘泥代替部分膨润土是可行的,不会影响球团矿的质量指标。

表6 试验期与基准期工艺参数对比

| 时 间 | 生球落下强度 合格率/% | 生球抗压强度 合格率/% | 生球水分/% | 磨前磨后水分差/% | 磨前磨后温度差/℃ | 磨前磨后细度差/% |
|-----|-----------------|-----------------|--------|-----------|-----------|-----------|
| 试验期 | 90 | 91 | 7.56 | 0.98 | 17.6 | 9.2 |
| 基准期 | 90.5 | 90 | 7.42 | 0.9 | 15.9 | 7.8 |

表7 试验期与基准期操作参数对比

| 时 间 | 炉顶废气温度/℃ | 烘床温度/℃ | 燃烧室温度 /℃ | 燃烧室压力/kPa | 煤气流量/ $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ | 空煤比/% | 冷却风流量 / $\text{m}^3\cdot\text{h}^{-1}$ |
|-----|----------|--------|-------------|-----------|--------------------------------------|-------|---|
| 试验期 | 128 | 520 | 1055 | 7.88 | 5562 | 1.18 | 33210 |
| 基准期 | 135 | 509 | 1060 | 8.65 | 5638 | 1.12 | 31774 |

4 结论

试验研究了转炉污泥加入量对铁球团质量的影响试验发现:

(1)在一定膨润土配比时,随着转炉尘泥配入量的增加,生球的抗压强度和落下强度、生球爆裂温度以及高温焙烧后强度均不断提高。

(2)当转炉尘泥配入量达到12%,膨润土配比为0.5%~1.5%,生球抗压和落下强度均能满足生产要求。球团矿的低温还原粉化性能、还原性能也不错、荷重软化性能以及还原膨胀指数都较好。

(3)配加了12%的转炉尘泥进行了工业实验,生球与成品球团矿产质量稳定,炉况顺行,未对高炉生产造成任何影响。

参考文献

- 王习东,等.转炉污泥生产炼钢用氧化球团的试验.北京科技大学学报,2002,(3):266~269
- 廖保庆,孙昌华,刘东夫.转炉污泥球团应用试验.武钢技术,1995,(5):18~23
- 李振国,孟献德.转炉污泥氧化球团的探讨.唐山工程技术学院学报,1994,(4):5~8
- 尹海生,韩秀丽.竖炉球团配加转炉污泥降低膨润土用量的试验.烧结球团,2001,(3):13~15
- 李清勇,鲁连群.粉状物料冷固结球团试验研究.甘肃冶金,1999,(1):12~16
- 贺建峰.济钢炼钢炼铁污泥的综合利用.烧结球团,2002,(5):38~40
- 汤乐云.综合利用转炉泥的研究及实践.烧结球团,2002,(3):52~54

换向方式对蓄热式加热炉的影响分析

章伟成 张武军

(北京科技大学)

摘 要: 对蓄热式加热炉建立三维数学模型,采用标准 $k-\epsilon$ 湍流模型,耦合混合燃烧模型及辐射传热模型,对加热炉的流场和温度场进行数值模拟;通过改变换向工况,分析了不同换向工况下加热炉内流场及温度场,模拟计算结果表明,全分散换向工况可以改善蓄热式加热炉的性能。

关键词: 蓄热式加热炉 流场 温度场 换向

Analyzed the Influence on the Different Reversing of Regenerative Furnace

Zhang Weicheng Zhang Wujun

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: A three-dimensional numerical simulation of the temperature field and the flow field in regenerative furnace is performed using the $k-\epsilon$ model combined with mixed burning model and radiation. The temperature field and the flow field is numerically analyzed at different reversing. The simulation results show that the regenerative furnace improved by overall dispersal reversing.

Keywords: regenerative furnace flow field temperature field reversing

1 引言

随着蓄热体材料、换向技术及计算机控制技术的发展,蓄热式加热炉在工业加热炉中得到较大的重视。为有效发挥蓄热式加热炉极限余热回收及高温预热效果,通过烟气回流形成较好的低氧环境是实现蓄热式高温空气燃烧,确保加热效果关键。本文采用标准的 $k-\epsilon$ 双方程模型,耦合混合燃烧模型及辐射传热模型对蓄热式加热炉内流场、温度场进行数值模拟。并通过模拟不同换向工况下的加热炉内的流场和温度场来分析其对蓄热式加热炉燃烧状况影响。

2 数学模型的建立

2.1 流体流动采用 $k-\epsilon$ 模型

$k-\epsilon$ 模型对湍流使用涡流黏度假设,连续性方程和动量方程为:

$$\frac{\partial \rho_i}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i u) = 0 \quad (1)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_i u}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i u \otimes u) - \nabla \cdot (\mu_{eff} \nabla u) \\ = -p' + \nabla \cdot (\mu_{eff} (\nabla u)^T) + B \end{aligned} \quad (2)$$

紊流动能 k 和紊流耗散速率 ϵ 的传输方程为:

$$\frac{\partial \rho_i k}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i u k) - \nabla \cdot \left(\left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_k} \right) \nabla k \right) = p + G - \rho_i \epsilon \quad (3)$$

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_i \epsilon}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i u \epsilon) - \nabla \cdot \left(\left(\mu + \frac{\mu_T}{\sigma_\epsilon} \right) \nabla \epsilon \right) \\ = C_1 \frac{\epsilon}{k} (p + C_3 \max(G', 0)) - C_2 \rho_i \frac{\epsilon^2}{k} \end{aligned} \quad (4)$$

$$\mu_T = C_\mu \rho_i \frac{k^2}{\epsilon} \quad (5)$$

$$\mu_{eff} = \mu + \mu_T \quad (6)$$

2.2 混合燃烧模型

假设燃料和氧化剂在瞬间不能并存,瞬时的质量分数以下列关系式由瞬时的混合分数 f 给出。 f 的平均值 F 使得守恒传输方程满足以下形式:

$$\frac{\partial \rho_i F}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i u F) - \nabla \cdot \left(\left(\frac{\mu}{\sigma_L} + \frac{\mu_T}{\sigma_T} \right) \nabla F \right) = 0 \quad (7)$$

燃料、氧化剂、产物的平均质量分数通过使用一个混合物分数的概率密度函数的假设形式,从混合物分数的平均值和方差得到。混合物分数的方差 G 所用的方程建模形式为:

$$\begin{aligned} \frac{\partial \rho_i G}{\partial t} + \nabla \cdot (\rho_i u G) - \nabla \cdot \left(\left(\frac{\mu}{\sigma_L} + \frac{\mu_T}{\sigma_T} \right) \nabla G \right) \\ = C_{G1} \mu_T (\nabla F)^2 - C_{G2} \rho_i \frac{\epsilon}{k} G \end{aligned} \quad (8)$$

2.3 辐射传热

在燃烧过程中,辐射换热是基本的传热方式。传

热遵循以下辐射传递方程:

$$\frac{dI_{\lambda}}{ds} = -(k_{s,\lambda} + k_{b,\lambda})I_{\lambda} + k_{b,\lambda}I_{b,\lambda} + \frac{k_{s,\lambda}}{4\pi} \int_0^{4\pi} P(\theta) I_{\lambda} d\Omega \quad (9)$$

系统内的导热过程由以下方程表示:

$$\frac{\partial \rho_s C_{p,s} T_s}{\partial t} = \nabla \cdot (\lambda_s \nabla T_s) \quad (10)$$

3 工艺参数及相关计算条件

3.1 加热炉设备与工艺参数

新钢三段推钢式蓄热式加热炉的主要参数见表1。

表1 蓄热式加热炉的主要参数

| | |
|------------------------|----------------------------------|
| 炉子产量/t·h ⁻¹ | 80 |
| 炉子尺寸/mm | 26743×4644 |
| 加热钢种 | 普碳钢、低合金钢、船用钢 |
| 钢坯尺寸/mm | (150~250)×(750~1500)×(1400~2000) |
| 加热温度/℃ | 1200~1250 |
| 燃料种类 | 高炉、焦炉混合煤气 |
| 空、煤气预热温度/℃ | 1000 |

3.2 计算条件

基本计算条件见表2。环境压力为大气压,环境温度
为310 K;燃料为高炉—焦炉混合煤气,主要成分见表3。

表2 基本计算条件

| 参 数 | 通过单个烧嘴的平均煤气流量(标态) /m ³ ·h ⁻¹ | 空气过剩系数 | 煤气预热温度 /K | 空气预热温度 /K | 换向周期 /s |
|------|---|--------|--------------|--------------|------------|
| 加热二段 | 280 | 1.36 | 1180 | 1180 | 180 |
| 加热段 | 270 | 1.22 | 1250 | 1250 | 180 |
| 均热段 | 245 | 1.10 | 1300 | 1300 | 180 |

表3 煤气的主要成分(%)

| | | | | |
|------|-----------------|----------------|----------------|-----------------|
| CO | CO ₂ | H ₂ | N ₂ | CH ₄ |
| 18.4 | 18.9 | 12.0 | 45.3 | 5.4 |

该蓄热式加热炉采用蓄热式烧嘴,每个烧嘴配备了一个小型旋转式三通阀,为加热炉换向模式改变提供了条件。为研究不同换向模式(图1~图3)对蓄热式加热炉内流场及温度场的影响,分析比较了3种不同换向模式在稳态时的流场(图4)和温度场的分布。

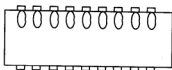


图1 全同侧集中换向模式

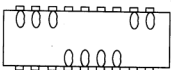


图2 分段集中换向模式

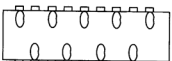


图3 全分散换向模式

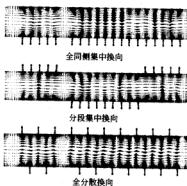


图4 煤气—煤气流场

4 计算结果分析

4.1 全同侧换向下的流场

由于各段的射流方向相同,炉内流场分布相对来说比较稳定,紊乱程度不强。加热段与均热段之间不存在明显的旋涡,但可能由于它们之间速度差的影响,加剧了同向射流间的相互干涉,该区域与附近其他区域的速度矢量有细微差别。由于加热二段与加热段相邻喷嘴之间的距离较大,旋涡存在,该处旋涡呈“C”形,涡流的区域有所增大,这对加强气体的循环搅动是有益的。

4.2 分段集中换向下的流场

在加热炉各个供热段中,多股平行射流之间的相互干涉以及相邻两段之间相互交错的射流的影响,使

得速度矢量量不规则分布。在各供热段之间分别形成较大的气流回旋区,甚至充满两个侧墙之间。喷嘴间距离越大,回旋区也越大,比如本研究中,加热二段与加热段之间的回旋区要大于加热段与均热段之间的回旋区,在该处旋涡是“○”形。

4.3 全分散换向下的流场

该工况下炉内流场具有显著的特征。由于相邻两股射流具有相反的方向,在它们之间形成几乎充满两侧炉墙的旋涡,整个截面的流场几乎由以主流为边界的涡流组成,相邻的两个涡之间具有相反的涡动方向。在该处旋涡也是“○”形。

通过分析,在全同侧换向下,由于卷混程度较弱,火焰相对较短,尤其在加热段与均热段交接区域,钢坯的加热温度也较低;而全分散换向下,炉内具有较理想的火焰形状,炉内典型截面中,相互交错的火焰清晰可辨,且几乎连成一片,在加热炉宽度上的温度分布比较均匀,在炉长方向上的温度分布也比较合理,钢坯加热温度也最高(见图5)。

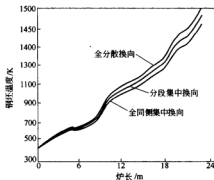


图5 不同换向下的钢坯温度

5 结论

通过改变换向模式,模拟计算了蓄热式加热炉的流场和温度场,并得出以下结论:

(1) 全同侧换向控制火焰布置方式形成卷混程度较弱;交叉换向控制火焰布置方式卷混程度最强,更有利于高温低氧燃烧,可以改善加热炉的温度制度,更有利于满足钢坯的加热工艺要求。

(2) 随着蜂窝体蓄热式烧嘴及小型换向阀的应用,采用全分散换向的蓄热式加热炉以其良好烟气回流应受到更大的应用。

(3) 数值模拟是指导冶金炉热工设备的设计和优化的重要手段,对生产现场的工艺操作参数的优化也具有非常重要的意义。

参考文献

- 1 刘坤,韩仁志,等.蓄热式加热炉内温度场及浓度场的数值模拟.冶金能源,2005,(2):22~24
- 2 欧俭平,等.蓄热式加热炉内流体流动、燃烧与传热的数值模拟.工业炉,2003,(1):44~47
- 3 张朝红,等.全分散换向技术在蓄热式加热炉上的应用.工业炉,2003,(3):11~15

烟道内导流板的优化设计

张少华 程树森

(北京大学)

摘 要: 由于我国的能源是以燃煤为主,对于燃烧含有硫的煤,其烟气中就会含有硫化物。如果烟气不经处理直接排往大气,会造成大气污染。而烟气在烟道横截面上的速度分布对脱硫效率有直接的影响。本文应用湍流流动的标准 $k-\epsilon$ 双方程模型,通过计算机数值模拟,研究了某大型脱硫烟道的内烟气速度分布,并通过加入导流板的方法使烟道内气流分布均匀。

关键词: 脱硫烟道 数值模拟 气流分布 导流板

The Optimum Design of Flowstraightener in Flue Duct

Zhang Shaohua Cheng Shusen

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: As coal is primarily used in China, and there will have sulfide in the fume after the combustion of coal containing sulfur, which would result in air pollution when it is discharged without disposal. The distribution of gas flow on the cross section of flue will affect the efficiency of desulfurization. After researched on the distribution of gas flow in some large flue by means of numerical simulation using the standard $k-\epsilon$ model, and the flowstraighteners, the paper reports that the distribution of gas flow is uniform.

Keywords: desulfurization flue numerical simulation flue gas distribution flowstraightener

1 引言

大气污染是我国当前最突出的环境问题之一,它已经给人体健康带来了严重的危害,对国民经济造成了巨大的损失。工业废气所排放的大量污染物是造成我国严重大气污染的最重要原因,而我国的大气污染是以粉尘和 SO_2 为主要污染物的煤烟型污染。1995年,我国二氧化硫排放总量达 2341 万 t,超过美国,成为世界二氧化硫排放第一大国。1997 年,我国二氧化硫排放总量为 2346 万 t,达到了最高值。空气中含有过多的二氧化硫会形成酸雨,还会破坏物质材料和农林水产。我国以煤烟型为主的大气污染导致酸雨的覆盖面积约占国土面积的 30%。1998 年,全国降水平均 pH 值在 4.1~7.8^[1] 之间,降水年平均 pH 值低于 5.6^[1] 的城市占统计城市数的 52.8%。近几年,由于我国原煤产用量有所降低,各地加大了工业废气的治理力度,使我国主要大气污染物的排放量有所降低。尽管如此,我国主要大气污染物的排放总量仍然是巨大的。

针对我国大气污染物中二氧化硫的严重危害性,

就要求我们控制废气特别是工业废气中二氧化硫的排放量。在烟道内脱硫一个最基本的要求就是烟气分布要均匀。本文对如图 1 所示的三维烟道进行了气流分布的数值模拟,通过加入导流板,改善了烟道内气流分布的均匀性,同时也对系统的压力损失进行分析。

2 脱硫烟道流场数值模拟

2.1 物理模型

烟道脱硫装置如图 1 所示,气体在 MNKL-UVTG 矩形管道内由下向上流动,在 UVTG 断面扩大到 STGH 断面上,再由 EFHG 断面进入后部 BCFE-QPON 矩形反应器内,向下流动,通过下部出口 QPON 流出反应器。入口速度是 12 m/s 。坐标的建立情况是以 M 点为坐标原点, \overline{ML} 为 x 轴正方向, \overline{MA} 为 y 轴的正方向, \overline{MQ} 为 z 轴的负方向。

导流板加入位置如图 2 所示。导流板是均匀加入的,板长为 6,宽是 1。前三个板是以最低线为轴逆时针旋转 30° ,最低的板距底面是 27.5,其他的两个板在高度方向上依次以 0.5 递增。第四个板的上端距底面 28.5,并以最高的那条线为轴顺时针旋转 10° 。

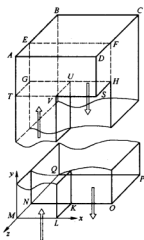


图1 脱硫烟道的物理模型



图2 导流板的加人位置

2.2 数学模型

2.2.1 控制方程

烟气的流动服从湍流流动的 $k-\epsilon$ 双方程模型,三维直角坐标下的通用方程^[2]为:

$$\frac{\partial(\rho u \phi)}{\partial x} + \frac{\partial(\rho v \phi)}{\partial y} + \frac{\partial(\rho w \phi)}{\partial z} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\Gamma \frac{\partial \phi}{\partial z} \right) + S_\phi \quad (1)$$

式中,通用变量 ϕ 、扩散系数 Γ 和源项 S_ϕ 的具体形式见表1。

2.2.2 边界条件和计算方法

固体壁面上的速度和湍动能均为零,使用壁面函数考虑近壁处的层流。入口速度为 12 m/s。计算所涉及的流动为三维稳态定常流动,采用标准 $k-\epsilon$ 方程。

3 数值模拟和结果分析

3.1 未加导流板和加入导流板速度分布的比较

图3是未加导流板时在 $x=4$ 截面的速度分布矢量图,由图中可以直观的看到:由于烟气进口 $KLMN$ 速度比较快(速度是 12 m/s),当气流从 $EFHG$ 面进入 $BCFE-NOPQ$ 矩形管道内的时候气流全部冲到远离 $E-FGH$ 面的 $BCPQ$ 面,使靠近入口处的气流很少,这不仅使气流一直冲刷 $BCPQ$ 面,加速脱硫管道的侵蚀,而且在 $BCFE-NOPQ$ 区内,在 $y=15$ m 以上这段距离内气流分布不均匀,形成较大的漩涡,产生压力损失。这种情况既不利于脱硫的进行,造成了大气污染,也加大了能量的损失,所以这是不可取的。

图4是加了导流板后在 $x=4$ 截面上的速度分布矢量图。对比图3可以看出,首先没有了漩涡,其次速度方向基本上是向下的,速度均匀性明显要比没加导流板时要好。

表1 通用方程中变量的表达式

| 变 量 | ϕ | Γ | S_ϕ |
|--------|------------|---------------------------------|---|
| 连续性 | 1 | 0 | 0 |
| x 向 | u | μ_t | $\frac{\partial}{\partial x} \left(\mu_t \frac{\partial u}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu_t \frac{\partial v}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu_t \frac{\partial w}{\partial x} \right) - \frac{\partial p}{\partial x}$ |
| y 向 | v | μ_t | $\frac{\partial}{\partial x} \left(\mu_t \frac{\partial u}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu_t \frac{\partial v}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu_t \frac{\partial w}{\partial y} \right) - \frac{\partial p}{\partial y}$ |
| z 向 | w | μ_t | $\frac{\partial}{\partial x} \left(\mu_t \frac{\partial u}{\partial z} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(\mu_t \frac{\partial v}{\partial z} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(\mu_t \frac{\partial w}{\partial z} \right) - \frac{\partial p}{\partial z} - \rho g$ |
| 湍动能 | k | $\frac{\mu_t}{\sigma_k}$ | $G - \rho \epsilon$ |
| 湍动能耗散率 | ϵ | $\frac{\mu_t}{\sigma_\epsilon}$ | $G = \mu_t \left\{ 2 \left(\frac{\partial u}{\partial x} \right)^2 + 2 \left(\frac{\partial v}{\partial y} \right)^2 + 2 \left(\frac{\partial w}{\partial z} \right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} \right)^2 + \left(\frac{\partial v}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial y} \right)^2 \right\}$ $C_{1G} G \frac{\epsilon}{k} - C_{2\rho} \rho \frac{\epsilon^2}{k}$ |

注: $\mu_t = \rho_1 + \frac{C_\mu \rho k}{\epsilon}$, $C_1 = 1.44$, $C_2 = 1.92$, $C_\mu = 0.09$, $\sigma_k = 1.0$, $\sigma_\epsilon = 1.3$ 。

图5、图7、图9是未加导流板时速度在 $y=25$ 、 $y=15$ 和 $y=0$ 三个截面上的分布图,在图5中可以看出,速度在 x 轴和在 z 轴的分量是相当大的(箭头长度代表了速度大小),即使到了图11,也就是说气体已经到了出口,仍然是在 x 轴和 z 轴有分量,可见速度分布是不均匀的。

图6、图8、图10是加了导流板时速度在 $y=25$ 、 $y=15$ 和 $y=0$ 三个截面上的分布图,可以看出在 $y=15$ 这个截面上的时候气体在 x 轴和 z 轴的分量已经不是很大了,可见速度分布是已经基本上均匀了。

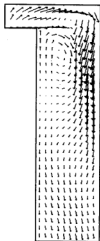


图3 未加导流板速度矢量图($x=4$)



图4 加导流板速度矢量图($x=4$)

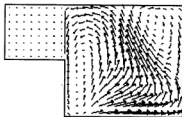


图5 未加导流板速度矢量图($y=25$)



图6 加导流板速度矢量图($y=25$)

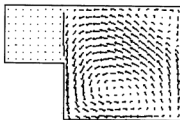


图7 未加导流板速度矢量图($y=15$)



图8 加导流板速度矢量图($y=15$)

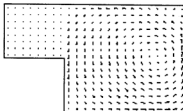
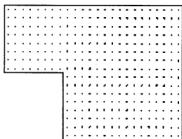


图9 未加导流板速度矢量图($y=0$)

图 10 加导流板速度矢量图($y=0$)

3.2 未加导流板和加入导流板后的速度在线上分布的比较

图 11 是 $x=2$ 这个面上, 在 $y=25$ 、 $y=15$ 和 $y=0$ 三条线上的速度在 y 轴正方向上分量的分布图。由图中可以看出, 在 $z \in [-3, 0]$ 这一段距离内 y 轴的速度是 12 m/s , 这是进口的速度; 在 $y=25$ 这条线上, 在 $z \in [-3, -5]$ 这段距离内, 可以看出沿 y 轴的速度方向是 y 轴正方向, 大小基本上是在 $[0, 2 \text{ m/s}]$ 这一区间上, 这说明这一段距离内是有回流的; 在 $z \in [-5, -9]$ 这段距离内, 速度的大小是基本上呈线性增大的, 这说明气流在远离进口处分布多, 而靠近进口处则少; 在 $y=15$ 和 $y=0$ 这两条线上可以看出, 速度方向在 $z \in [-3, -9]$ 这段距离内是向下的, 而且 $y=0$ 这条线上的速度的均匀性要比 $y=15$ 这条线好, 也就是说, 越靠近出口, 速度越均匀。

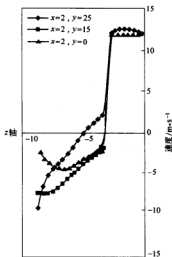
图 11 线速度分布图($x=2$)

图 12 是 $x=4$ 这个平面上, 在 $y=25$ 、 $y=15$ 和 $y=0$ 三条线上的速度在 y 轴正方向上分量的分布图, 也与图 11 有相同的变化趋势。

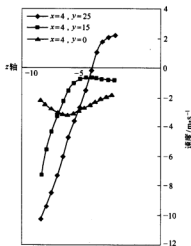
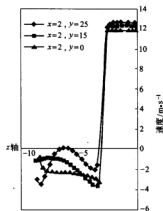
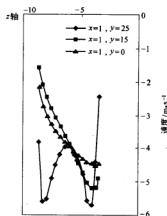
图 12 线速度分布图($x=4$)

图 13 和图 14 是加了导流板后在 $x=2$ 和 $x=4$ 这两个面上, 在 $y=25$ 、 $y=15$ 和 $y=0$ 三条线上的速度在 y 轴正方向上分量的分布图。由图中可以看出, 在 $z \in [-3, 0]$ 这一段距离内是入口速度; 在 $z \in [-9, -3]$ 这段距离内, 首先可以看出速度的方向全都是沿 y 轴负方向, 说明气流在 $x=25$ 这个平面上已经全都向下走了, 而且是越靠近出口速度分布越均匀。

图 13 线速度分布图($x=2$)

图14 线速度分布图($x=4$)

4 气流分布均匀的评价

4.1 评价标准的确定

目前普遍采用均方根值来判断管道内气流分布是

否均匀,均方根 σ 的定义^[3]是:

$$\sigma = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \left(\frac{v_i - \bar{v}}{\bar{v}} \right)^2} \quad (2)$$

式中 n ——截面上的测点数目;

v_i ——任一点的速度, m/s;

\bar{v} ——测量截面上所有点的速度的平均值, m/s。

当 $\sigma < 0.1$ 时,表明管道内气流分布均匀性为优,且数值越小,气流分布均匀程度越好;当 $\sigma < 0.15$ 时,表明管道内气流分布均匀性为良;当 $\sigma < 0.25$ 时,表明管道内气流分布均匀性合格;当 $\sigma > 0.25$ 时,表明管道内气流分布均匀性不合格,且数越大,气流分布均匀程度越差。

4.2 结果分析

分别在未加导流板和加上导流板的两种模型的 $y=15$ 和 $y=0$ 截面上任取 10 个点,求出这十个点的速度值,并根据式(2)求出 σ 值,如表 2 和表 3 所示。

由表 2 可以看出,未加导流板管道内气流分布在 $y=15$ 时还不合格,出口处气流分布仅为合格,可见气流是远没有达到分布均匀的要求。而加了导流板后(见表 3)气流分布的均匀性明显变好。

表 2 未加导流板的气流分布计算结果

| 截 面 | 烟气速度在 y 轴的分量 | | | | | | | | | | \bar{v} | σ |
|--------|----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----------|----------|
| $y=15$ | -2.8 | -3.3 | -3.7 | -4.2 | -4.6 | -5.4 | -6.4 | -1.6 | -2.3 | -3.2 | -3.8 | 0.37 |
| $y=0$ | -2.6 | -2.8 | -3.0 | -4.4 | -3.7 | -4.1 | -2.8 | -3.0 | -3.1 | -3.1 | -3.2 | 0.18 |

表 3 加导流板后气流分布计算结果

| 截 面 | 烟气速度在 y 轴的分量 | | | | | | | | | | \bar{v} | σ |
|--------|----------------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|-----------|----------|
| $y=15$ | -3.0 | -2.6 | -2.2 | -3.1 | -3.5 | -3.1 | -2.7 | -3.9 | -3.3 | -3.1 | -3.0 | 0.14 |
| $y=0$ | -3.3 | -3.1 | -4.0 | -3.8 | -3.7 | -3.5 | -3.3 | -3.6 | -3.5 | -3.0 | -3.5 | 0.08 |

5 结论

(1) 通过商用 CFD 软件对未加导流板和加了导流板以后脱硫烟道的数值模拟,可以看出,在脱硫烟道内合理的加入导流板,可以使气流变得均匀。

(2) 通过对压力损失的计算可看出,未加导流板时的压力损失是 53 Pa,加上侧流板后的压力损失是 68 Pa,压力损失增加 15 Pa。

参考文献

- 董志权. 工业废气净化与利用. 北京: 化学工业出版社, 2001
- 李宝宽, 霍慧芳, 柴叶君, 等. RH 真空精炼系统气液两相循环流动的均相流模型. 金属学报, 2005, 41(1): 60~66
- 王淑勤, 高香林, 胡清敏. 蓄流塔内气流分布均匀性的冷态试验研究. 华北电力学院学报, 1996, 23(2): 88~92

氧气高炉—联合循环发电的研究

刘 佳 张建良 赵志星 徐 萌

(北京科技大学)

摘 要: 介绍了氧气高炉—联合循环发电的概念。将氧气高炉的炉顶煤气用于联合循环发电,分别计算氧气高炉及联合循环发电的热效率,从总热能的角度推导出氧气高炉联合循环发电的能量利用效率。研究氧气高炉联合循环发电流程的 NO_x 、 SO_2 等有害气体的排放量。并通过与燃煤发电数据的比较,进一步说明氧气高炉—联合循环发电的能量利用及环保效益优势。

关键词: 氧气高炉—联合循环发电 热效率 环境保护

Research on Environmental Benefit of Using OBF Top Gas to Generate Electricity

Liu Jia Zhang Jianliang Zhao Zhixing Xu Meng

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: The technology of generating electricity by OBF top gas and the combination of Oxygen Blast Furnace (OBF) and combined cycle electricity generating is introduced. Energy utilization efficiency is analyzed in the sense of total energy. NO_x and SO_2 emission is calculated and further instruction of advantages in energy utilization and environmental benefit of using OBF top gas to generate electricity is given by comparing it with the technology of generating electricity by coal burning.

Keywords: OBF-combined cycle electricity generating thermal efficiency environmental protection

1 引言

高炉煤气是炼铁生产过程中的副产品,其中保有了很大一部分能量。从 20 世纪 80 年代,人们开始致力于剩余高炉煤气的二次利用,如首钢的全烧高炉煤气 50 MW 发电机组于 1996 年底建成投产;宝钢 145 MW 全烧高炉煤气发电机组于 1997 年 11 月底建成投产,以及通化钢铁公司、济钢都实现了利用剩余高炉煤气发电。

氧气高炉使用全氧代替高炉鼓风,由于这种高炉鼓风中不含氮气,生成的煤气中所含的可燃成分大大增加,其热值是普通高炉的 2~3 倍,自 20 世纪 80 年代以来,将全氧高炉理论付诸生产实践受到越来越多的关注。一旦氧气高炉工艺成熟完善,应用于钢铁工业,不但可以大幅提高生产效率减少焦炭的使用,其产生的高炉煤气也将成为更清洁高效的二次能源。

由于高炉煤气的利用已经成为钢铁生产过程中重要的环节,各国都在探索高效清洁的利用高炉煤气发电的流程。整体化联合循环发电便是比较理想的流程之一,从 70 年代初开始,一些工业发达国家就有计划

地开展了联合循环发电技术的开发研究,目前已经处于商业示范运行阶段。本文介绍了将氧气高炉煤气用于联合循环发电的能量与环保效益。

2 氧气高炉—联合循环发电

2.1 氧气高炉

高炉炼铁具有生产规模最大、能耗最低、效率最高、生铁质量最好等其他炼铁方法无法比拟的优点。但随着地球矿产资源不断减少,环境日趋恶化,高炉炼铁依赖高质量焦炭、高炉煤气污染严重等缺点也逐渐暴露出来。减少焦炭使用、减少高炉煤气中有害成分无疑是解决此问题的主要途径,因此 80 年代以来许多国家都致力于富氧及氧气高炉技术的研究,氧气高炉炼铁技术是用全氧鼓风取代传统的预热空气鼓风操作的高炉炼铁工艺,在高炉富氧(全氧)条件下过量喷煤即形成了依靠氧气与煤粉为主要能源的氧气高炉炼铁技术。由于过量喷吹煤粉,焦炭的消耗大幅度减小,消耗量可以减少到三分之一^[1]。全氧鼓风高炉操作具有生产率高、高喷煤量、低焦比、煤气还原性强、热值较高等优越性。

自从 Wenzel Gudenau 教授于 1970 年提出氧气高炉概念并且首先申请了第一个氧气高炉流程专利以来,国内外已经完成了 25% 富氧、喷煤 150 kg/t 级的研究与开发,并在工业高炉上推广使用。日本 NKK 公司于 1980 年末完成了容积为 3.9 m³ 的半工业试验,证明了氧气高炉的可行性^[2]。英、意、荷三国在欧洲共同体的资助下,1991 年在英国克里夫兰 600 m³ 高炉上成功进行了高富氧大量喷煤的工业实验。在富氧浓度 35%~40% 条件下达到最大喷煤率 300 kg/t,并且实现了高炉半煤半焦(煤比 270 kg/t,焦比 270 kg/t)炼铁的作业水平。1998 年,宝钢首次成功地在—座高炉上将煤比维持在 200 kg/t 的水平并随之在全公司推广。1999 年,宝钢平均煤比达到了 207 kg/t,这标志以煤为主要能源的高炉炼铁工艺在工业上已经实现,意味着 40% 以上的焦炭可以被煤粉代替,高炉对炼焦过程的依赖程度已大大减少,高炉炼铁的竞争能力也因此得到改善。

2.2 联合循环发电技术

联合循环发电系统以煤为原料,煤先在高压(2~3 MPa)的气化装置中气化为粗煤气,气化的压缩空气引自燃气轮机压气机,气化的蒸汽从汽轮机抽取。粗煤气经净化后作为燃气轮机燃料进入燃烧室,高温高压燃气进入燃气轮机做功发电,其排气进入余热锅炉,产生蒸汽进入汽轮机。这样把煤的气化过程和蒸汽、燃气发电过程按优化方式组成整体,故称为整体联合循环发电^[3-5]。其主要技术特点可以概括为以下两点:

(1) 系统效率高。目前其供电效率可达 40%~46%,21 世纪可望达到 50% 以上。

(2) 环保性能好。联合循环发电可以满足将来任何对发电系统环保的要求,脱硫率不小于 98%,NO_x 排放量只有常规电站的 15%~30%,CO₂ 排放量减少 35% 以上。这一环保性能可与洁净的新能源相媲美。

通过 1984 年美国 Cool Water 工程以及 1987 年由 DOC 化学公司在美国路易斯安纳州 LGTI 电站这两个示范电站的试运成功,使电力专家们相信,先进的燃气—蒸汽联合循环发电中的洁净燃料是一条有一定工业规模的、可行的、高效低污染的燃煤发电途径。到目前为止,世界上在建、扩建联合循环发电电站 24 座,总容量 8400 MW。荷兰 253 MW、美国 265 MW 和 260 MW、西班牙 300 MW 的联合循环发电电站已相继投运,联合循环发电技术被国外认为有可能成为 21 世纪主要发电方式之一。

2.3 氧气高炉煤气发电

由于氧气高炉炉身煤气不含 N₂,煤气还原能力增

强,炼铁效率会显著提高;与此同时,炉顶煤气的热值将成倍增加,计算表明,采用 95% O₂ 的鼓风操作时,炉顶煤气的热值可以超过 8000 kJ/m³,较普通高炉煤气热值增加了 1 倍以上,属于中发热值煤气,其成分与普通高炉煤气的比较见表 1。

表 1 高炉煤气成分比较(干基,%)

| 高炉类型 | 喷吹气体 | CO | CO ₂ | N ₂ | H ₂ |
|------|--------|------|-----------------|----------------|----------------|
| 普通高炉 | 空气 | 26.2 | 15 | 55 | 3.1 |
| 氧气高炉 | 95% 氧气 | 50.6 | 22.4 | 3.2 | 23.4 |

利用氧气高炉煤气的上述特点,结合上文所述的联合循环发电技术,考虑将氧气高炉的炉顶煤气用于联合循环发电,即将氧气高炉作为联合循环发电的气化单元是很有发展潜力的。不同的联合循环发电示范厂的主要区别在于气化技术上,虽然已投入很多人力和物力,开发了很多工艺,有些已经达到工业应用的水平,但气化单元仍然是联合循环发电技术推广的限制环节。氧气高炉可能是开发联合循环发电气化单元的捷径,使氧气高炉作为整个流程的气化单元,如图 1 设想的流程图所示,将比一般整体联合循环发电流程更有优势,主要表现在如下几个方面:

(1) 炼铁与发电共用高炉设备,节约建设和维护成本,在整体联合循环发电流程中,煤气化部分的投资占总投资的 42%~47%^[6]。

(2) 现代高炉经过多年的演化改进,技术成熟,它不仅是占主导地位的炼铁技术,也可以被视为一个大化的气化装置,运行起来更可靠、稳定。

(3) 氧气高炉煤气不含有害气体,节约了脱硫和其他煤气净化环节的开销。

(4) 可以选择喷吹的煤种较多。

(5) 氧气高炉炉顶煤气温度较低,降低了高温除尘工艺的难度。

(6) 钢铁企业本身可以消费掉大部分电力。

因此,将氧气高炉全氧喷煤的操作与联合循环发电流程耦合在一起,可以达到节约宝贵的焦炭资源和提高炼铁及发电两大行业的环保效果的双重目的。

3 氧气高炉—联合循环发电的能量利用效率

3.1 氧气高炉—联合循环发电的热效率

将氧气高炉的高炉煤气用于联合循环发电,分析整个流程的热效率。氧气高炉的能量输入即为整个系统总的能量输入,这些能量经过高炉冶炼和联合循环发电分为 3 部分:炼铁有效消耗能量、联合循环发电有效消耗能量和整个系统内热损失。它们之间的关系如图 2 所示。

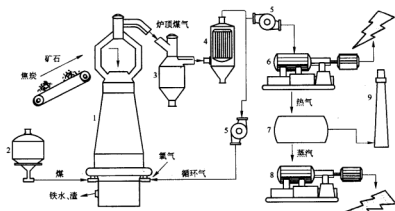


图1 氧气高炉—联合循环发电流程

1—氧气高炉；2—喷吹罐；3—重力除尘；4—高温除尘；5—加压装置；6—燃气轮机；
7—余热锅炉；8—蒸汽轮机；9—烟囱

氧气高炉—联合循环发电系统总的能量利用效率
可用下式表示：

$$\eta_{\text{OBF-CC}} = \frac{W_{\text{OBF}} + W_{\text{CC}}}{Q_d} \quad (1)$$

式中 W_{OBF} ——OBF炼铁有效热消耗；
 W_{CC} ——联合循环发电产生的电能；
 Q_d ——进入氧气高炉的总热量。

将式(1)进行整理：

$$\begin{aligned} \eta_{\text{OBF-CC}} &= \frac{W_{\text{OBF}}}{Q_d} + \frac{W_{\text{CC}}}{Q_d} \\ &= \frac{W_{\text{OBF}}}{Q_d} + \frac{Q_d - W_{\text{OBF}}}{Q_d} \times \frac{W_{\text{CC}}}{Q_d - W_{\text{OBF}}} \\ &= \frac{W_{\text{OBF}}}{Q_d} + \left(1 - \frac{W_{\text{OBF}}}{Q_d}\right) \times \frac{W_{\text{CC}}}{Q_{\text{topgas}}} \end{aligned}$$

式中 Q_{topgas} ——氧气高炉炉顶煤气经高温除尘后所含热量。

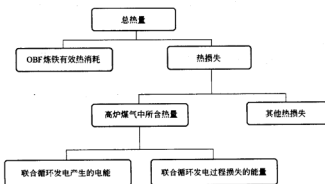


图2 氧气高炉—联合循环发电能量流程图

可以得出：

$$\eta_{\text{OBF-CC}} = \eta_{\text{OBF}} + (1 - \eta_{\text{OBF}}) \eta_{\text{CC}} \quad (2)$$

式中 η_{OBF} ——氧气高炉的能量利用效率；
 η_{CC} ——联合循环发电系统的能量利用效率。

因此，可以通过分别计算氧气高炉与联合循环发电系统的能量利用效率而得出 OBF-CC 系统总的能量

利用效率：

(1) 氧气高炉能量利用效率 η_{OBF} 为：

$$\eta_{\text{OBF}} = \frac{Q_{\text{effect}}}{Q_{\text{total}}} = \frac{Q_{\text{nl}} + Q_{\text{slag}} + Q_{\text{total}} + Q_{\text{OBF-electrom}}}{Q_{\text{total}}}$$

式中 Q_{effect} ——OBF 产生铁有效热消耗；
 Q_{nl} ——还原热耗；

Q_{slag} ——炉渣热; Q_{metal} ——铁水热; $Q_{\text{decomposition}}$ ——脱硫耗热及锰、硅、氧化物分解耗热; Q_{total} ——热量总收入。

引用日本 NKK 于 1986 年在 3.94 m³ 氧气高炉实验数据,对氧气高炉进行物料平衡和热平衡的计算:

| 项 目 | Q_{sl} | Q_{slag} | Q_{metal} | $Q_{\text{decomposition}}$ | Q_{total} |
|-----------------------|-----------------|-------------------|--------------------|----------------------------|--------------------|
| 数值/kJ·t ⁻¹ | 26403.2 | 22188.1 | 35929.7 | 11172.2 | 113164 |

则氧气高炉的热效率 $\eta_{\text{OBF}} = 84.56\%$ 。

(2) 联合循环发电系统的能量利用效率 η_{CC} 为:

$$\eta_{\text{CC}} = \frac{P_{\text{gt}} + P_{\text{st}} - P_{\text{loss}}}{P_{\text{q}}}$$

式中 P_{gt} ——燃气轮机发电量;

P_{st} ——蒸汽轮机发电量;

P_{loss} ——联合循环发电系统运行中损失的电量;

P_{q} ——理想状态下,输入的热量全部转化为电能所产生的电量。

根据 P.E. Campbell 等人对 20 世纪末 21 世纪初较为先进的联合循环发电系统生产数据的统计,以其中能量利用效益最好的 IGC98 系统为例^[7]计算如下:

| 项 目 | P_{gt} | P_{st} | P_{loss} | P_{q} |
|-------|-----------------|-----------------|-------------------|----------------|
| 数值/MW | 294.6 | 187.4 | 36.3 | 875.7 |

则 IGC98 的热效率 $\eta_{\text{CC}} = 50.9\%$ 。

将 η_{CC} 与 η_{OBF} 代入式(2),即氧气高炉—联合循环发电的热效率 $\eta_{\text{OBF-CC}} = 92.4\%$ 。

3.2 氧气高炉—联合循环发电与燃煤发电能量利用效率比较

根据国家统计局公布的数据显示,我国大型火力电厂的平均发电效率为 33%,而热电厂供热时发电效率可达 20%,剩下的 80% 热量中的 70% 以上可用于供热。计算得出在供热时的火力发电热效率为 76%。与氧气高炉—联合循环发电系统的能量利用效率比较见图 3。

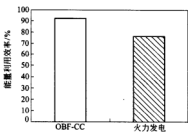


图 3 OBF-CC 与燃煤发电的能量利用效率

由上文的分析,使氧气高炉与联合循环发电流程进行耦合,可以在提高炼铁效率的同时,提高高炉煤气的能量利用效率,比供热时的燃煤发电能量利用率高出 16%。

4 氧气高炉煤气发电环保优势

氧气高炉煤气发电的优势不仅在于能量利用的效率上,在环境效益上也优于传统燃煤发电。这一点对于仍然有三分之一城市空气质量未达标的环境污染严重国家同样具有长远意义。

4.1 氧气高炉煤气发电的 NO_x 排放

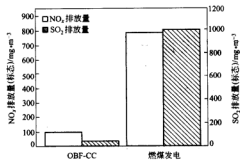
传统燃煤发电在燃烧过程中会排出氮氧化物(NO_x),虽然排放量较少,但对大气环境的危害很大,是引起烟雾和酸雨的原因之一。同时还可能与大气成分产生化学反应,形成非常细小的、易被人体吸入的粉尘,因而日益受到各国的重视。锅炉烟气中氮氧化物 NO_x 主要来自两个方面:一是由煤等燃料中的氮燃烧形成的 NO_x;二是由空气中的气相氮(N₂)燃烧形成 NO_x^[8]。

传统燃煤发电是耗煤大户,据统计总耗煤量在 31% 以上^[9],如果钢铁企业能够大面积采用高炉煤气—联合循环发电流程,从理论上说就减少了对燃煤发电能源的消耗,从而减少燃煤带来的氮氧化物排放。另外,氧气高炉采用全氧鼓风,代替压缩空气,大大减少了由空气中的 N₂ 形成的氮氧化物,加之联合循环发电流程优良的环保性能能够使 NO_x 的排放量只有常规电站的 15%~30%^[10],低于 100 mg/m³ (燃煤发电的氮氧化物排放量为 650~1000 mg/m³,标志),见图 4^[11]。综合上述两点原因,使用氧气高炉—联合循环发电流程将大幅度减少氮氧化物的产生。

4.2 氧气高炉煤气发电的 SO₂ 排放

SO₂ 是我国酸雨的主要成因,中国的酸雨问题随着工业化经济的发展日趋严重。近 20 年来,酸雨受害面积达到 30% 以上,对森林、建筑物乃至人类健康都构成了威胁。而燃烧煤炭发电会产生大量 SO₂,排放浓度一般在 1000 mg/m³ 以上(标志),1990 年全国煤炭消耗量 10152 亿 t,二氧化硫排放量为 1495 万 t;到 1995 年煤炭消耗量 1218 亿 t,二氧化硫排放量已达 2341 万 t,超过欧美,居世界首位;到 2000 年煤炭消耗量为 1415 亿 t,二氧化硫排放量达到 2730 万 t^[12]。

由于高炉本身就具有脱硫作用,氧气高炉煤气是一种清洁的能源,燃烧烟气中 SO₂ 的浓度只有 10~50 mg/m³ (标志),见图 4。


 图4 OBF-CC与燃煤发电的NO_x和SO₂排放量

4.3 环保效益的综合分析

综合上述的数据及分析,使用氧气高炉—联合循环发电流程在环保效益上比传统燃煤发电有如下的优势:

(1) 氧气高炉 NO_x、SO₂ 排放量比燃煤发电流程减少 80% 以上,大幅度减少了对环境的污染。

(2) 氧气高炉煤气属于清洁能源,对粗煤气的净化成本较低。

(3) 充分利用氧气高炉煤气这种二次能源于联合循环发电,减少对燃煤发电的需求,从而减少燃煤发电对环境的压力。

5 结论

通过分析可以看出,氧气高炉技术既能够提高炼铁效率,其副产品高炉煤气又可以作为清洁的二次能源加以利用。联合循环发电是一种高效、环保的能源技术。将这两项技术结合,比传统燃煤发电技术更具优势:

(1) 氧气高炉比普通高炉煤气热值更高,可达 8000 kJ/m³ 以上,是普通高炉煤气热值的 2~3 倍以上,将可以转化成更多电能。

(2) OBF-CC 热效率可达到 92% 以上,氧气高炉煤气清洁、热值高,进一步减少了煤气净化的开销,能量

利用效率高于传统燃煤发电技术。

(3) 高炉本身的技术特点使得高炉煤气含硫含氮量降低,NO_x、SO₂ 排放量比燃煤发电减少 80% 以上,对环境污染大幅降低。

(4) 钢厂是耗电大户,可以直接使用氧气高炉—联合循环发电流程产生的电力,因此降低对煤电的需求,从而也就降低了燃煤发电产生的环境污染。

综上所述,把氧气高炉与联合循环发电两项技术耦合在一起,尽快由理论研究转化为实际生产流程,使其在节约能源、保护环境上发挥优势,将有利于钢铁工业展现出高效、绿色的全新面貌。

参考文献

- 1 Qin Minsheng, Gao Zhengkai, Wang Guanlin, Zhong Yuting. Blast furnace operation with full oxygen blast. Ironmaking and Steelmaking, 1988, 15(6): 287~292
- 2 Matsura M, Mitsufuji H, Furukawa T, et al. Development of the oxygen blast furnace process. In: Proceedings of the Sixth International Iron and Steel Congress, ISIJ, Nagoya, 1990: 581~588
- 3 刘福林, 闫安民, 李冠华, 王宏志, 刘跃新, 王磊. 燃煤联合循环发电技术及其发展前景. 洁净煤技术, 2000, 6(3): 41~46
- 4 李春年. 造气—联合循环发电工艺技术探讨. 炼油设计, 1998, 28(3): 1~2
- 5 刘福林, 韩增宇. 煤气—蒸汽联合循环发电项目有关问题的探讨. 山东冶金, 2003, 6, 25(增刊)
- 6 焦树建. 整体煤气化燃气—蒸汽联合循环(IGCC). 北京: 中国电力出版社, 1996: 45
- 7 Campbell P E, McMullan J T, Williams B C. Concept for a competitive coal fired integrated gasification combined cycle power plant. Fuel, 2000, 79: 1034
- 8 孙喜平, 邱广明. 燃煤电厂脱硫脱硝研究(I) 燃煤过程 SO₂ 和 NO_x 的形成机制及排放. 内蒙古石油化工, 2004, 26: 128
- 9 尹建成. 整体高炉联合循环(EBFCC). 钢铁, 2002, 37(11): 10
- 10 刘福林, 闫安民, 李冠华, 王宏志, 刘跃新, 王磊. 燃煤联合循环发电技术及其发展前景. 洁净煤技术, 2000, 6(3): 44
- 11 张传秀, 倪晓峰. 浅谈高炉煤气发电的经济和社会效益. 上海金属, 2004, 26(4): 58
- 12 郝吉明, 陆永环, 贺克斌. 中国燃煤电厂烟气脱硫技术现状及经济分析. 国际电力环境保护学术研讨会, 南京, 中国电机工程学会, 1996: 51(内部资料)

钢铁行业铁素生态化代谢途径

唐卓 苍大强 宗燕兵 杨蕾 刘建 杨明 张广彬

(北京科技大学)

摘要: 分析了我国现有钢铁行业铁素代谢的基本特征,着重探讨了我国钢铁行业在发展循环经济时,主产业链中铁资源充分利用的基本途径。

关键词: 铁素代谢 工业生态 钢铁行业 综合利用

The Approach to Realize the Ecological Metabolism of Ferrum in Iron and Steel Industry

Tang Zhuo Cang Daqiang Zong Yanbing Yang Lei
Liu Jian Yang Ming Zhang Guangbin

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: This paper analyses the main characters of ferrum metabolism in iron and steel making industry and discusses the basic paths of how to utilize ferrum sufficiently in the main industrial chain when developing cycle economy in iron and steel industry in China.

Keywords: ferrum metabolism industrial ecology iron and steel industry integrated use

1 引言

我国现在正处于迅速发展的阶段,工业化、城市化发展的过程中,为了防止我们走入发达国家工业化道路上的误区,我国正提倡在全国范围内逐步实现循环经济,所谓的循环经济就是指按照自然生态系统物质循环流动方式组织生产的生态型经济模式,循环经济中很主要的一个方面就是工业生态化。我国的钢铁工业是国民经济的重要基础产业,也是我国工业体系的重要组成部分。



图1 国际钢铁工业环境保护发展进程示意图^[1]

我国钢铁产量近三年来连续增长,但在钢铁行业整体的装备水平、技术开发和创新、产品质量等与国际先进水平相比,还有很大差距。要解决我国钢铁工业产品生产和环境之间的矛盾,就必须以技术为指导,实现钢铁工业的生态化。钢铁行业产品生产中,主要的

金属元素代谢是铁元素的代谢,遵循“减量化、再利用、资源化”的原则,强调最有效地利用资源和保护环境;做到“污染排放最小化、废物资源化、无害化”;在一个钢铁企业集团范围内研究铁元素的代谢,有助于提高集团整体的市场竞争力。

2 我国铁素代谢存在问题

根据对国内钢铁工业的现状了解,完整的钢铁工业主产品生产流程如图2所示,包括铁矿石的开采与选矿、烧结、球团、炼铁、炼钢及轧钢出成品。伴随此过程产生的尾矿、废渣、尘泥、氧化铁皮以及切头废钢等的综合利用还存在着很多问题;而且生产过程中由于采用的工艺较为落后也造成了企业整体铁综合收得率的下降。图中虚线部分表示的就是铁素代谢中存在问题较大的环节。

3 铁素生态化代谢途径

在钢铁工业集团范围内的铁素代谢规划中,找出金属损耗比较大的环节,加以改进,在考虑综合经济效益的前提下,利用先进技术减少铁元素工艺流程中的损失,在集团内部再循环利用,提高整体的金属利用率和收得率;同时考虑新建或利用、改造现有的工艺设备,树立“投精料,用精工,产精品”的精品理念,提高一

渣做成的磷肥等都对农作物的生长影响很大;将钢渣作为渔业用肥,养活藻类等水生植物,水生植物增多,光合作用固定的 CO_2 也就增多,对于全球范围内固碳有着极其重要的影响,同时也增加了水中微生物鱼类、贝类的数量。

3.2.3 尘泥、氧化铁皮等综合利用

烧结尘泥、高炉瓦斯泥、转炉尘泥以及连铸连轧过程中的氧化铁皮,在一般的钢铁企业中都返回烧结,但是返回率普遍不高。在这种情况下,可行的方法就是改变传统的直接返回烧结工艺,现在国家大力推行的技术有:LT法转炉粉尘热压块技术^[5],转炉泥干、湿法利用工艺^[6]等。

LT法转炉粉尘热压块技术:粉尘在充氮气保护下,经输送和储存,将收集的粉尘按粗、细粉尘以0.67:1的配比混合,加入间接加热的回转窑内进行氮气保护加热。当粉尘被加热至约580℃时,即可输入辊式压块机,在高温、高压下压制成45 mm×35 mm×25 mm成品块。约500℃的成品块经冷却输送链在机力抽风冷却下,成品块温度降至约80℃,装入成品仓内。定期用汽车运往炼钢厂作为矿石重新入炉冶炼。

转炉泥干、湿法利用工艺:通过研究转炉泥的黏结性、沉降性以及传输性能,采用转炉泥干、湿法利用工艺加以利用。

4 结论

通过上述可知,铁素生态化代谢的实现,不仅仅针

对末端公害治理和节能减排,更注重源头缩减和过程监控以及建立废物资源化的循环生态链,提倡清洁生产、绿色制造。简单地说就是要保证物质生产资料优化循环、能源阶梯使用、信息网状利用,提高钢铁企业铁元素的综合收得率,减少钢铁产品生产过程对环境的影响,促进钢铁工业生产、经济增长与环境的协调持续发展。

铁素代谢关系着钢铁工业整个行业的发展,集团范围内铁元素的综合收得率提高对于企业本身的发展有着极其重要的影响,遵循循环经济的理念,促进铁素绿色代谢、钢铁工业生态化发展,是实现钢铁行业可持续发展的大事。

参考文献

- 殷瑞钰. 钢厂模式与工业生态链——钢铁工业的未来发展模式. 在第二届地球环境与钢铁工业国际研讨会上的报告. 中国冶金, 2003, (12): 18~25
- 专访权威专家石启荣:我国钢铁工业布局仍不合理. 新浪人物专题, 2005-04-12
- 侯明兰, 曲鸿鲁, 杨学作. 山东省矿山尾矿综合利用现状与建议. 矿业, 2004, 13(4): 38~45
- 杨家宽, 肖波, 王秀萍. 利用钢铁炉渣制备微晶玻璃技术. 有色金属, 2003, 55(3): 130~139
- 《国家清洁生产技术推广目录》(第一批)简介
- 国家发展和改革委员会, 中国科学技术部, 国家环保总局. 国家鼓励发展的资源节约综合利用和环境保护技术(综合利用部分). 公告, 2005年, 第65号

生态钢铁工业发展方法研究

但智钢 苍大强 宗燕兵 刘志国 杨明

(北京科技大学)

摘 要: 结合我国钢铁企业的特点,通过对钢铁工业生产过程及产品的分析,提出物质、能量、水、技术、信息五大集成系统,建立了生态钢铁工业产业链和社会功能链,提出生态钢铁工业的发展方法,为钢铁工业实现可持续发展提供可操作的方法。

关键词: 钢铁工业 生态工业 方法

Research on Approach to Development of Ecological Steel Industry

Dan Zhigang Cang Daqiang Zong Yanbing Liu Zhiguo Yang Ming

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: Based on processes and steel product structure, the material, energy, water, technology and information systems which are the key factors to develop ecological steel industry are described in this paper. And the ecological process chain and social-link chain are also designed. So that the five integrated systems and the three chains should be set up to develop the ecological steel industry.

Keywords: steel industry ecological industry approach

1 引言

传统钢铁工业资源利用率低、能源消耗大、污染较严重,受资源、能源、环境的制约越来越明显,因此,必须建立一种发展钢铁工业的新方法,实现资源与环境协调友好发展。生态工业基于工业生态学理论^[1]的具体实践模式,它从企业群落、区域层面入手,仿照自然生态系统中物质和能量流动方式设计工业生产系统,形成一种全新的、生态化的工业生产系统或工业生产组织形式^[2,3]。目前,国内外工业生态学在理论体系建设方面取得很好的突破,在实践扩展方面主要集中在以企业生产为基础的工业园区建设与完善。例如,丹麦的卡伦堡工业园^[4]和我国的广西贵港国家生态工业(制糖)示范园区^[5]的建设。而以钢铁工业为基础的生态化发展方法的研究还未见报道,本文从物质、能量、水、技术、信息五大集成系统,构建了生态钢铁工业发展的核心内容。

2 生态钢铁工业发展方法

2.1 物质集成

物质集成包括物质循环利用、生态产业链及产品体系。物质集成是钢铁工业生态化的核心内容,通过

主产业链的构建和优化,提高铁资源的利用效率,实现钢铁产品制造和废物的资源化利用。

通过物质集成,实现资源和能源的小、中、大循环^[6],即:厂矿层次、企业层次和企业与社会层次;实现钢铁工业的三个功能:钢铁产品制造、能源转换和社会废弃物消纳^[7]。生态钢铁工业产业链和社会功能链见图1。

2.2 能量集成

能量集成包括能量消耗最小化、能量梯级使用和副产能源和余热余能的再利用。

能量消耗最小化:通过采用先进的节能和环保技术,淘汰或改造浪费资源、污染严重的落后生产工艺和装备来实现。

能量的梯级使用:主要是合理分配和使用三种煤气和各种余热余能,即:焦炉煤气、高炉煤气和转炉煤气。钢铁企业能源循环利用见图2。

副产能源和余热余能的再利用:是对传统钢铁工业过程没有有效利用或被放散的副产能源和余热余能,通过直接返回工序回收利用、采用能源转化措施将其转化为高品质的电能,如利用工艺节余的副产煤气,实施燃气蒸汽联合发电等再利用措施。

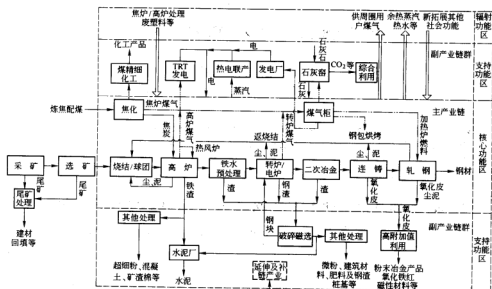


图1 生态钢铁工业产业链和社会功能链

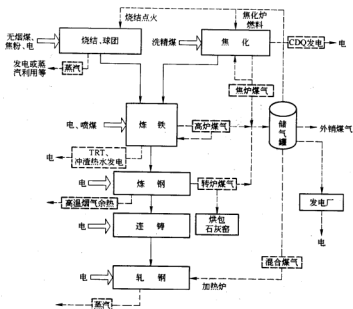


图2 能源循环利用框图

2.3 水集成

水集成包括水消耗最小化、水的循环、级联使用及废水再生及中水回用。通过与主体技术改造配合,从

源头采用不用水或少用水的工艺及大型设备如“干法”除尘、干熄焦等;从工序内部、厂内、厂际,采用就近循环、水的按质梯级利用、管网优化、安全可靠的先进水处理技术和工艺,提高水的循环利用率。

2.4 技术集成

技术集成主要包括钢铁工业生态化共性技术和钢铁工业替代及重大节能降耗技术。前者包括原料准备及工艺过程技术、生态钢铁产品开发和废物资源化技术等;后者有直接还原炼铁技术、熔融还原炼铁技术及薄带连铸技术等。

2.5 信息集成

信息集成包括厂内生产管理和外界交流信息数据库和管理系统,前者实现钢铁生产自动化控制,实现统一调度,合理分配、优化流程。后者利用外界交流信息包括的有害及无害废物的物化性质、废物的流向和去向信息,加强与其他行业的耦合,为实现生态钢铁工业提供信息储备。

3 实例分析

图3为济钢生态钢铁工业链接网络。通过产品、

物料、能量和水的关联,构成多种物质能量链接的生态链网络^[6]。

从图3可看出,济钢生态钢铁工业是以钢铁生产单元为核心的企业,形成了5大类,多条工业生态链网络。物料链:实现铁资源的循环利用,冶金渣的再资源化;气体链:将各种炉窑煤气循环、梯级利用(如发电),各种副产品资源化为化工产品或工业原料;水链:实现串级、闭路循环利用。上级工序使用后的水作为下级工序的水资源,不能直接使用的污水进入污水处理厂处理进行循环使用。能量链:采用燃气—蒸汽联合发电、干熄焦发电、TRT发电、余热蒸汽发电、垃圾焚烧发电供给厂内生产和社区居民生活;社会服务链:消纳城市居民生活污水、生活垃圾及废塑料等实现资源的再利用,各种工业炉窑产生的余热蒸汽可以为社区和温室提供热源。对照图1可知,图3中的工业生态链都可以从图1找到相对应的链,这说明本文构建的生态钢铁工业产业链和社会功能链是可操作、可行的。

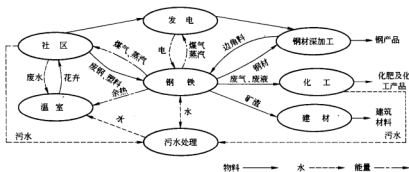


图3 济钢生态钢铁工业链接网络图

4 结论

(1) 生态钢铁工业产业链和社会功能链的构建为实现钢铁工业的生态化提供了可操作的方法,实现了具有钢铁工业特色的生态化发展方法。

(2) 钢铁工业生态化发展不仅为钢铁企业自身创造新的经济增长点,也解决了资源消耗和生态环境的问题,实现资源与环境的协调友好发展,具有广阔的发展前景。

(3) 对现有生态钢铁工业链系统中断链的地方,要开发新的生态链接技术,实现最终的高效利用资源、能源和“零排放”目标。

参考文献

- 1 苏伦·埃尔克曼. 工业生态学[M]. 徐兴元,译. 北京: 经济日报出

版社,1999

- 2 格雷德·艾伦比. 产业生态学(第二版)[M]. 施颖,译. 北京: 清华大学出版社,2003
- 3 段宁. 清洁生产、生态工业和循环经济[J]. 环境科学研究,2001, 14(6):1~4
- 4 邓南圣,吴峰. 工业生态学——理论与应用[M]. 北京: 化学工业出版社,2002
- 5 元炯亮,刘忠. 制糖工业生态化重构——以贵糖集团为例[J]. 中国人口·资源与环境,2002,(4):118~121
- 6 陆钟武. 关于循环经济几个问题的分析研究[J]. 环境科学研究, 2003,16(5):1~5
- 7 Yin Ruiyu. Steel plant modes and industrial ecological chain - on future development mode of steel industry [C]. In: ISES'03 Proceedings, Iron and Steel,2003,38(Supplement):1~12
- 8 蔡豫平. 济钢生态工业园概念设计[J]. 济钢科技,2004,增刊:7~10

生态工业技术评价指标体系在钢铁行业中的应用

杨 明 苍大强 宗燕兵 但智钢

(北京科技大学)

摘 要: 简要介绍了生态工业技术的基本概念以及生态工业技术评价指标体系,并将其应用于钢铁行业中典型的生态工业技术——利用高炉渣生产水泥技术。评价和分析的结果显示该指标体系在钢铁行业中是切实可行的,能够从多方面、多角度综合反映受评生态工业技术的基本情况。

关键词: 生态工业技术 评价指标体系 钢铁行业

Application of Ecological Industrial Technology Evaluating Indicator System in Iron and Steel Making Industry

Yang Ming Cang Daqiang Zong Yanbing Dan Zhigang

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: This article gives a brief introduction of ecological industrial technology and its evaluating indicator system. The system is applied in the technology using quenched BF slag to produce cement which is a typical ecological industrial technology. The evaluating result shows that the system is feasible in iron and steel making industry. It can reflect the character of technology which is evaluated many-side.

Keywords: ecological industrial technology evaluating indicator system iron and steel making industry

1 引言

在人类经济活动中,工业活动对自然环境作用最大,由此造成对自然环境的影响和损害也最为严重^[1]。生态环境危机是技术在逆生态模式下不断扩张的不可避免的结果。为了彻底解决工业活动带来的环境污染问题,欧美等发达国家率先提出了以末端治理为主导的工业污染控制技术体系。然而,由于其存在种种缺陷和不足,不能从根本上解决环境污染问题,还可能产生恶性经济效益^[2]。在这种情况下,探索新的更有效的环境污染防治与控制技术成为工业界和学术界的紧迫课题,生态工业技术也随之应运而生。

2 生态工业技术的基本概念

生态工业技术是指按照工业生态学 and 系统科学原理,把两个或多个生产过程或生产单元链接起来,形成结构和功能协调、资源和能源效率高、环境污染排放少、经济产出高效的工业共生体和复合型生态产业链网的方法和手段^[3]。

从广义上,生态工业技术是指在工业系统中使用的能够使系统内部的物能效率最大化和污染排放最小化的所有与环境友好的技术,如无废工艺、清洁生产、

绿色化学^[4]、绿色制造、生态工程^[5,6]等。从狭义上,生态工业技术是指依据工业生态学原理和生态设计原则建构的一套新的工艺流程、工艺方法,以及新能源、新材料、新技术的使用方法。它使工业系统中两个或两个以上的生产环节或生产体系形成“工业共生”关系,整个工业系统形成有序的工业营养结构和食物链、网,从而达到合理利用自然资源,将工业生产过程对环境的破坏作用降至最低水平的目的,获得良好的生态、经济和社会效益。

生态工业技术具有多重属性和特征,“链接性”是生态工业技术最基本的属性之一,也是区别其他技术的最显著特征。生态工业技术的另一特征是具有较高的资源和能源效率。在工业共生体中,废物也是资源,利用废物进行生产,一方面减少了原生资源使用量,实现了资源替代;另一方面将原本可能带来污染的废物变成资源,并利用生态工业技术转化为具有较大价值的新产品,也表明了生态工业技术所具有的环境和经济效果。

3 生态工业技术评价指标体系简介

3.1 生态工业技术评价指标体系框架

生态工业技术评价指标体系是基于工业生态学和

系统科学理论,在对生态工业技术概念的内涵和特征进行深入剖析的基础上,构建的一套包括目标层、准则层和指标层的递阶层次结构的评价指标体系。其中,目标层用以反映生态工业技术的总体水平,用“生态工业技术综合指数 ETI ”表示。准则层细分为准则层 I,反映生态工业技术的基本属性特征和效应,由技术特征和技术效应指标得到反映;准则层 II 是对准则层 I 的细化,由技术关联、资源效率、环境绩效和经济产出等四个指标表征。指标层中各指标用以反映各准则层的特征和属性。生态工业技术评价指标体系框架如表 1 所示。

表 1 生态工业技术评价指标体系框架^[3]

| 目标层 | 准则层 | | 指标层 |
|----------------------|-----------|------------|-----------------|
| | 准则层 I | 准则层 II | |
| 生态工业技术综合指数 (ETI) | 技术特征 (A1) | 技术关联 (A11) | 再生原料比(A111) |
| | | | 工业物质循环利用率(A112) |
| | | | 工业用水梯级利用比(A113) |
| | 技术效应 (A2) | 资源效率 (A21) | 能源效率(A211) |
| | | | 水资源效率(A212) |
| | | | 原料转化率(A213) |
| | | 环境绩效 (A22) | 废水产生产率(A221) |
| | | | 废气产生产率(A221) |
| | | | 固废产生产率(A223) |
| | | 经济产出 (A23) | 产品合格率(A231) |
| | | | 生产达产率(A232) |

3.2 生态工业技术综合指数计算方法

首先,将各个指标的实测值与评价标准值相比,获得该指标的评价值;然后将各层评价值加权平均,获得上一层指标的评价值,直到获得生态工业技术综合指数。

3.3 生态工业技术等级划分

按照综合指数的大小,将生态工业技术分为三个

等级。一级: $70 < ETI \leq 100$; 二级: $30 < ETI \leq 70$; 三级: $0 < ETI \leq 30$; 并且规定:属于二级类生态工业技术的各项指标评价价值必须大于 30,属于一级类生态工业技术的各项指标评价价值必须大于 70。

4 钢铁行业生态工业技术评价案例分析

4.1 案例技术特征分析

本文选用了钢铁行业中的典型生态工业技术——利用高炉渣生产水泥技术作为案例,对生态工业技术评价指标体系在钢铁行业中进行了检验。

高炉矿渣是冶炼生铁时从高炉中排出的一种废渣。由于高炉矿渣属于硅酸盐质材料,又是在 1400~1600℃ 高温下形成的熔融体,因而便于加工成多品种的建筑材料。

生产水泥是目前粒化高炉水渣最主要的利用途径,既可作为水泥混合料使用,也可制成无熟料水泥。将高炉渣作为生产水泥的原料,一方面可以有效地利用废物资源,提高原生资源生产率;另一方面可以减少环境污染和生态破坏,取得经济、社会和生态综合效益。

4.2 利用高炉渣生产水泥技术评价指标体系

高炉渣生产水泥生态工业技术评估的意义在于,从工业生态学角度利用一套科学的评价指标体系评估和界定同一行业不同工业共生体中该项技术的水平,以为高炉渣生产水泥技术提供一个可供对比、参照的标准。

4.2.1 评价指标的选择

根据生态工业技术评价体系概念框架,针对利用高炉渣生产水泥技术,选取 11 个评价指标,建立如表 2 所示的评价指标体系。

4.2.2 指标权重的确定

采用等权重评价法,若某准则层有 n 个指标,则该 n 个指标的权重都相等。

表 2 利用高炉渣生产水泥技术评价指标体系及评价标准

| 目标层 | 准则层 | | 指标层 | 评价标准 | 标准来源 |
|----------------------|-----------|------------|----------------|---|--------------|
| | 准则层 I | 准则层 II | | | |
| 生态工业技术综合指数 (ETI) | 技术特征 (A1) | 技术关联 (A11) | 再生原料比(A111) | $\geq 45\%$ | GB 1344—99 |
| | | | 高炉渣循环利用率(A112) | $\geq 70\%$ | 文献材料 |
| | | | 综合电耗(A211) | $\leq 105 \text{ kW}\cdot\text{h/t}$ | HJ/T xx—2003 |
| | 技术效应 (A2) | 资源效率 (A21) | 综合热耗(A212) | $\leq 1840 \text{ kJ/kg}$ (440 kcal/kg) | HJ/T xx—2003 |
| | | | 水资源效率(A213) | $\geq 4.167 \text{ t/t}$ | HJ/T xx—2003 |
| | | | 循环水利用率(A214) | $\geq 85\%$ | HJ/T xx—2003 |
| | | | 原料转化率(A215) | $\geq 75\%$ | 专家咨询 |

续表 2

| 目标层 | 准则层 | | 指标层 | 评价标准 | 标准来源 |
|-------------------------|--------------|---------------|------------------|---------------------------|--------------|
| | 准则层 I | 准则层 II | | | |
| 生态工业技术 综合指数 (ETI) | 技术效应 (A2) | 环境绩效 (A22) | 烟尘(或粉尘)产生率(A221) | $\leq 0.282 \text{ kg/t}$ | HJ/T xx-2003 |
| | | | 二氧化硫产生率(A222) | $\leq 0.32 \text{ kg/t}$ | HJ/T xx-2003 |
| | | 经济产出 (A23) | 产品合格率(A231) | 100% | 专家咨询 |
| | | | 生产达产率(A232) | $\geq 95\%$ | 专家咨询 |

4.3 评价与分析

泥技术进行评价,评价结果如表 3。

选用山西某水泥厂数据对该厂利用高炉渣生产水

表 3 利用高炉渣生产水泥技术评价结果

| 指 标 名 称 | 评价标准值 | 指标实测值 | 指标评价值 | 准则层Ⅱ | 准则层Ⅰ | ETI |
|------------------|-------|---------|-------|-------|-------|-------|
| 再生原料比(A111) | 45 | 19.16 | 42.57 | 25.71 | 25.71 | 51.14 |
| 高炉渣循环利用率(A112) | 70 | 6.19 | 8.84 | | | |
| 综合电耗(A211) | 105 | 151.16 | 69.46 | 80.55 | 76.57 | |
| 综合热耗(A212) | 440 | 1322.73 | 33.26 | | | |
| 水资源效率(A213) | 4.167 | 20.10 | 100 | | | |
| 循环水利用率(A214) | 85 | 95 | 100 | | | |
| 原料转化率(A215) | 75 | 78.93 | 100 | 57.06 | | |
| 烟尘(或粉尘)产生率(A221) | 0.282 | 0.40 | 71.08 | | | |
| 二氧化硫产生率(A222) | 0.32 | 0.74 | 43.03 | | | |
| 产品合格率(A231) | 100 | 100 | 100 | 92.11 | | |
| 生产达产率(A232) | 95 | 80 | 84.21 | | | |

按照生态工业技术等级水平划分方法,山西某水泥厂利用高炉渣生产水泥技术的生态工业技术综合指数(ETI)为 51.14,应为二级水平。然而,该厂高炉渣循环利用率指标的评价值仅为 8.84,根据生态工业技术等级划分补充规定,最终确定为三级水平。

对比表 3 中各指标的实测值与相应评价标准值可以看出:

(1) 该水泥厂高炉渣的掺入量不高,不到评价标准值的一半。

(2) 该水泥厂与炼铁厂规模严重不匹配。

(3) 在能源利用方面,该水泥厂能耗偏高;生产原料得到了较充分的利用。

(4) 在污染控制方面,该厂需要加强对二氧化硫的排放控制。

(5) 该厂产品合格率达 100%,但是没有达产。

5 结论

应用生态工业技术评价指标体系对“利用高炉渣生产水泥技术”所进行的评价可以得到如下结论:

(1) 能够多方面、多角度综合反映受评对象的的基本情况,在钢铁行业具有可行性。

(2) 具有很强的可操作性,各项指标数据容易获

得,综合指数计算方法简便易行。

(3) 为生态工业技术评价提供一个方法学基础,但在进行具体技术评价时还需要建立更加具体的、更加适合受评技术的评价指标体系。

(4) 评价指标的标准值以及各个指标的权重在该评价指标体系中没有进行明确的规定,因此还需要在对具体生态工业技术进行评价时确定。

参考文献

- 1 邓南圣,吴峰. 工业生态学——理论与应用[M]. 北京:化学工业出版社,2002
- 2 苏伦·埃尔克曼. 工业生态学[M]. 徐兴元,译. 北京:经济日报出版社,1999
- 3 中国环境科学研究院. 生态工业技术及其评估方法研究专题研究报告,2005
- 4 Mehlig S A, Smith R T. Green Manufacturing. Dearborn, USA: Society of Manufacturing Engineers, 1996:2-5
- 5 Mitch W J., Joergenson S. E. Ecological Engineering. New York: Wiley. 1989:4-12
- 6 马世骏,王如松. 社会—经济—自然复合生态系统[J]. 生态学报,1984,4(1):1-9
- 7 褚坤. 高炉渣的处理和利用[J]. 科技情报开发与经济,2005,15(6):126-128

脲酶抑制剂的作用机理与效应^{*}

李彬¹ 郑福丽² 石元亮²

(1 北京科技大学 2 中科院沈阳应用生态所开放室)

摘 要: 综述了脲酶抑制剂作用机理及脲酶抑制剂对农作物生长和产量的影响, 总结归纳了脲酶抑制剂对抑制尿素水解, 减少氨气挥发损失和氮素总损失的作用以及对环境保护的效应等。

关键词: 脲酶抑制剂 氮肥 农业 环境

Mechanism and Effect of Urease Inhibitors

Li Bin¹ Zheng Fuli² Shi Yuanliang²

(1 University of Science and Technology Beijing 2 Institute of Applied Ecology CAS, Shenyang)

Abstract: This paper summaries the mechanism and effects of urease inhibitors on growth and yield of crops, concludes the effects of that on inhibiting the hydrolysis of urea and volatilization of ammonia and reducing the total loss of nitrogen, and the effects of that on environment.

Keywords: urease inhibitor nitrogen fertilizer agriculture environment

1 引言

尿素肥料具有许多优良特性, 近二三十年来已日益成为世界尤其是亚洲肥料市场上最重要的固体氮肥, 约占世界氮素肥料生产及消费量的 50%。然而, 众所周知, 尿素施入土壤后损失严重, 尤其是在表施的情况下氨气挥发严重。因此, 如何减少氨气的挥发, 提高氮肥利用率, 就成为重要的问题。

尿素施入土壤后, 在土壤脲酶的作用下迅速水解生成氨气, 因此氨挥发程度与土壤脲酶活性有关, 人们便把如何抑制脲酶活性作为减少氨挥发损失的重要途径, 从而推动了对脲酶抑制剂的研究。虽然国外在 20 世纪 40 年代初期就发现了土壤中脲酶的存在, 然而直到 70 年代, 在研究出一种快速评价抑制脲酶活性的方法后, 人们才对化合物抑制土壤中尿素水解的效果给予评价。能够抑制土壤脲酶活性的有机无机化合物有许多种, 随着研究的深入, 人们逐渐把注意力转移到有机类化合物上, 目前已成为这一领域的研究热点^[1]。

2 脲酶抑制剂的作用机理

综合已有研究结果, 脲酶抑制剂控制尿素水解的作用机理主要有三种学说: 第一, 由于 SH^- 的氧化降低

脲酶活性。脲酶是一种分子量为 480000 的含镍酶, 它有 129 个半胱氨酰基, 47 个巯基(半胱氨酰残基)。其中, 有 4~8 个巯基对酶的活性具有重要意义。第二, 争夺配位体, 降低脲酶活性。1999 年, B. Manunza 等人解释了尿素、氧酰胺、酰胺类脲酶抑制剂(NBPT)竞争脲酶活性部位的机制, 认为脲酶抑制剂是通过与尿素竞争脲酶活性部位起作用的。第三, 脲酶抑制剂能抑制或延缓脲酶的形成, 部分抑制剂能通过影响微生物等过程影响脲酶的形成, 从而抑制土壤中尿素水解, 降低尿素的水解速度, 并且阻止至少降低了酰胺基向氢氧化铵和氨的转化。影响脲酶活性的因素包括土壤 pH 值、水分状况、通气条件、有机物质数量以及尿素的浓度等。脲酶抑制剂的效果在很大程度上与那些对脲酶活性有影响的因素有关。人们对脲酶抑制剂的研究进行得还较少, 对于种类繁多的脲酶抑制剂作用机理还需进一步研究。

3 脲酶抑制剂的种类

到目前为止, 已经过试验室、盆栽及田间试验的抑制剂有 70~80 种, 其中包括无机盐类、有机化合物等两大类。在有机物类中根据其主分子结构大致分类见表 1。

表1 脲酶抑制剂类型

| 类别 | 化合物 | 结构特性 (主要官能团) |
|-----|---|--|
| 磷酸类 | CNPT(环乙基磷酸三酰胺), TPT(硫代磷酸三胺), PT(磷酸三胺), NBPT(N-丁基硫代磷酸三胺), NBPTO(N-丁基磷酸三胺), PPD(苯基磷酸二胺), CHPTP(环乙基硫代磷酸三酰胺)等 | $\begin{array}{c} \text{P}=\text{O} \\ \text{P}=\text{S} \\ \text{NH}_2 \end{array}$ |
| 酚酯类 | P-苯酯, HQ(氢酯), 酯氢酯, 酯酯, 萘酯, 1,4-对苯二酯, 邻苯二酯, 间苯二酯, 苯酯, 甲苯酯, 苯基酯, 萘多酯等 | 酚羟基 酯基 |
| 杂环类 | HACTP(六氢氨基三磷酸), 硫代吡啶类, 硫代吡啶-N-氧化物, N-卤-2-咪唑艾杜烯, NN-卤-2-咪唑艾杜烯 | 均有含N基及含O基团 |
| 其他类 | 桉树胶, 腐殖酸, 硼酸, 苯基, 银盐, 木质素, 硫酸铜, 石灰氮, 硫代硫酸盐, 硫酸, 菜籽饼, 烟叶, 茶叶, 蓖麻叶等 | |

4 脲酶抑制剂有效性的影响因素

脲酶抑制剂的有效性在很大程度上受环境条件影响,如土壤pH值、水分状况、土壤质地、有机质量、尿素的浓度、气候条件和施肥的数量和方式等。不同抑制剂受各种条件影响的效果不尽相同。

5 脲酶抑制剂效果

脲酶抑制剂对提高肥料利用率节省肥料使用量,提高作物产量及减少环境污染等方面都显示了良好的应用前景。

5.1 抑制剂抑制尿素水解,减少氮损失的作用

脲酶抑制剂在抑制尿素水解,减少氨气挥发损失中的作用,已为大量实验所证明。Matzel等用170个土样进行培养试验表明,施用PPD显著减少了氨挥发,施肥15天后,其氨挥发仅为对照的10%~25%。据J. M. Bremner等(1989年)报道,NBPT用量0.47%时,30℃室内培养14天后,氨气挥发损失从52%减少到5%。据王正平(1990年)报道,25℃培养条件下,未加抑制剂的尿素施用5天后,尿素通过氨气挥发损失达到20%,使用NBPT后将挥发损失由20%减少到3%。在淹水条件下,氨气挥发损失更严重,可达40%,此时NBPT虽也可减少氨气挥发损失,但效果不如PPD明显,PPD可将损失由40%减少到20%。据李联铁(1993年)报道,在通气条件下有NBPT存在时,尿素水解比无NBPT时延后13天, NH_4^+ 最大积累量的出现也延后4~6天,但在淹水条件下,NBPT效果不如PPD,有PPD存在时,尿素水解延后3天, NH_4^+ 最大积累量的出现延后2天^[2~4]。NBPT在抑

制尿素水解减少氨气挥发损失中的作用是肯定的,但是在减少氮总损失方面,效果不稳定。它虽然减少了氨气的损失,却有可能增加土壤中硝酸根离子和亚硝酸根离子的含量,硝酸根离子和亚硝酸根离子移动性强比较容易发生淋失,而且在水分充足条件下,容易发生反硝化生成 N_2O 等气体,因此在减少氮素总损失方面,要看它正负效应的大小,若硝化、反硝化带来的损失大于减少的氨气挥发损失,那么使用NBPT就加大了氮的总损失,反之则减少了氮的总损失,这需要在具体的环境条件下去评价。

5.2 脲酶抑制剂对作物的影响

众多研究表明脲酶抑制剂对氮肥利用率提高是肯定的,但在作物产量方面其作用却不十分稳定,有增有减。卢婉芳(1990年)田间水稻小区实验表明,使用NBPT每亩增产水稻23.8~41.2 kg^[5]。在意大利,Palazzo等(1995年)在为期三年的试验中研究了NBPT对玉米产量的影响,通过使用NBPT,玉米籽实产量可增加20%左右^[6]。关于脲酶抑制剂施用在水稻上的效果,国内外均有一些报道,施用HQ仅提高玉米产量约2%~7%,施用PPD增产7%~22%,施用NBPT增产6%~20%。然而据Nelson等报道,当将PPD和NBPT施用在免耕地上时获得了一定的增产效果,但是在常规耕作下施用却没有增产效果,在一些田间条件下使用抑制剂,作物的产量也并非一直增加,原因可能在于对抑制剂在特定田间条件下的作用效果及其有效使用量与使用方法还缺乏足够的认识和了解^[7]。

虽然脲酶抑制剂对作物产量的影响并不稳定,但对尿素所带来的苗害危害及提高作物对氮的吸收方面的作用却是肯定的。在不加脲酶抑制剂NBPT的情况下,春小麦出苗率随种旁施用尿素量的增加而明显下降,然而当尿素与(0.01%)NBPT混施时,出苗不因氮用量的增加而减少,而且其出苗率还可提高13%。无论尿素种旁施用或表施,春小麦抽穗期植株氮的积累量均随氮用量的增加而提高,随NBPT使用量的增加而增加,尤其当尿素表施时,施用NBPT使氮的有效性提高。当尿素种旁施用,NBPT在高氮用量(80或120 kg/hm²)下使用比低氮用量(40 kg/hm²)下效果好。有研究报道,黑麦草的尿素氮吸收总量因加入NBPT而提高,但却随使用HQ而降低。据周礼伦等报道,HQ用量为0.01%和0.02%时,可提高春小麦对尿素氮的利用率^[8]。

5.3 脲酶抑制剂对环境方面的影响

脲酶抑制剂的使用可减少氮肥对环境的污染。脲酶抑制剂在降低氨气、甲烷和氧化亚氮类气体向大气中的排放起了很大的作用。Schlesinger和Hartley(1992年)曾对全球的氨气释放量做过预算。关于来

自使用化肥的氮的释放量,最近的一项研究计算表明,施在旱地上的化肥,至少 20% 的尿素氮、10% 硫酸氮在施用后不久就已经损失掉。NBPT、PPD 和 HQ 作为脲酶抑制剂,其本身在土壤中的降解并不污染环境。但由于控制了氮的挥发而增加了参与硝化的氮量,因而增加淋失进入地下水的氮量,进而污染环境。

参考文献

- 1 王小彬,蔡典雄. 脲酶抑制剂 NBPT 在农业中应用. 中国化工, 1998, 5: 53~55
- 2 李联伙. 三种脲酶抑制剂对尿素氮转化的影响. 西南农业大学学报, 1993, 15(3): 237~242
- 3 Bremner J M, Chai H S. Effect of PPD on ammonia volatilization and nitrite accumulation in soils treated with urea. Biol. Fertile soil, 1989, 8: 227~230
- 4 Bremner J M, Chai H S. Evaluation of NBPT for retardation of urea hydrolysis in soil. Commun in Soil Sci. plant Annal, 1986, 17(3): 337~351
- 5 卢婉芳,陈孝,王德仁. 脲酶抑制剂 NBPT 对提高尿素氮利用率的研究. 中国农学通报, 1990, 6(2): 23~25
- 6 Phongpan S, Frenney J R, Keerthisinghe DG. Use of PPD and NBPT to reduce ammonia loss and increase grain yield following application of urea to flooded rice. Fertilizer Research, 1995, 41: 59~66
- 7 Bynes-BH, et al. Effect of a urease inhibitor phenylphosphorodiamidate on the efficiency of urea applied to rice. Soil Science Society of America Journal, 1983, 47(2): 270~274
- 8 徐星凯,周礼旭. 脲酶抑制剂/硝化抑制剂对土壤中尿素氮转化及形态分布的影响. 土壤学报, 2000, 37(3): 39~44

冶金企业 B/S 模式管理信息系统的网络安全

张广彬 苍大强 宗燕兵 刘建唐 卓杨 蕾

(北京科技大学)

摘 要: 主要讨论了冶金企业基于 B/S 模式的管理信息系统的网络安全,从 Web 服务、数据库服务、应用程序三个重要部分进行归纳总结,对冶金企业的信息化有很好的指导作用。

关键词: 网络安全 浏览器/服务器 冶金企业 MIS

The Network Safety of Metallurgic Enterprises MIS Depend on B/S

Zhang Guangbin Cang Daqiang Zong Yanbing Liu Jian
Tang Zhuo Yang Lei

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: This paper mainly discusses the network safety of steel enterprises MIS depend on B/S, concluded from three important parts: web service, database system and application. The paper can better lead the development of steel enterprises MIS.

Keywords: network safety browser/server metallurgic enterprises MIS

1 引言

目前,我国大部分冶金企业已经实现或者正在实现管理信息系统。管理信息系统的实现,能够极大地提高生产效率,更加适应日益激烈的市场竞争。但是,随之而来的就是其安全性问题。如果冶金企业生产方面的数据或其他更重要的信息泄露,会造成企业的直接经济损失。因此,冶金企业在实现了管理信息系统之后的首要问题就是网络的安全性。

目前,冶金企业管理信息系统大部分是基于浏览器/服务器(B/S)模式,B/S架构的突出特点是服务器端数据便于集中管理和浏览器端操作简单。但B/S模式的安全性比客户机/服务器(C/S)模式稍差。

2 B/S 模式的网络结构

B/S模式结构包含了客户、Web服务器和应用服务器三层结构,涉及到四个组成部分:浏览器、Web服务器、数据库服务器、应用服务器。其网络结构框图见图1。

在这种结构下,用户工作界面是通过WWW浏览器来实现,极少部分事务逻辑在前端浏览器实现,主要事务逻辑在服务器端实现。这种模式相对于传统的C/S模式有很大的优势,所以基于B/S模式的企业应用也越来越多,因此安全也成为主要考虑的问题。安

全问题的核心就是B/S模式服务端的三个重要组成部分:Web服务、数据库系统、应用服务。

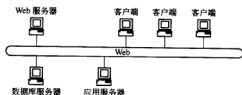


图1 B/S模式网络结构

3 Web 服务的安全

3.1 安全策略的制订

3.1.1 威胁分析

冶金企业的Web站点应首先定制适合于自己系统的安全策略,这些策略根据企业的不同而有所差异。

在定制安全策略之前应先做威胁分析,主要包括:威胁来自网络内部还是外部;入侵者将访问哪些数据库、表、目录或信息;威胁是因为内部的非授权使用还是移动数据;数据被破坏还是受到了攻击,或是网络内外非授权访问、地址欺骗、IP欺骗等。威胁分析能够更好地发现站点弱点,对安全性有着指导性的意义。

3.1.2 服务器记录原则

服务器在收到连接和访问时,应有详细的记录,自动生成日志。每一条记录应该包括访问者的 IP 地址和主机名。全面的信息记录还应该包括:请求状态、请求时间、传递数据的大小等。这些记录对于分析服务器性能、发现和防止入侵是很有用的。同时,也应该采取一定的安全策略来保护用户的信息。不仅如此,要尽量避免收集过多信息,保证 Web 服务器允许改变输出记录,定期地总结记录,清除不必要的信息。

3.2 修补站点的安全漏洞

修补和排除 Web 服务器的漏洞是最基本的安全措施。对于一台 Web 服务器来说,为了使其漏洞降到最小,通常可采用如下分析方法:

(1) 修补已知系统漏洞。系统漏洞是指操作系统本身存在的漏洞。有的系统漏洞威胁很小,有的却很大,甚至能够获得服务器最高权限或远程在服务器上执行任意的代码。定期到安全网站了解最新系统漏洞,及时打上补丁或在线更新,可以减少系统漏洞的安全威胁。

(2) 减少代码漏洞。代码的编写不当可能会导致用户的非法访问,有的时候甚至能访问到重要的内部数据。目前,这方面的攻击法已经很成熟,所谓的 SQL 注入攻击就是由于代码对特殊字符的过滤不严谨造成的。

4 数据库系统的安全

数据库是冶金管理信息系统重要组成部分,通常数据库记录着业务信息、技术信息和用户信息等。牢靠的数据库系统是数据安全的有力保证。

4.1 数据库安全系统特性

数据库安全系统特性为:

(1) 数据独立性。数据独立于应用程序之外存在。数据库物理结构的变化不影响数据库的应用结构,也不会影响其相应的应用程序。不仅如此,有的时候也要求数据库的逻辑结构的变化不会导致应用程序,数据类型的修改、增加或修改字段等不会导致应用程序的修改。

(2) 数据的安全性。数据库要保证未经授权的用户无法获得其权限外的数据。这就要求:数据库中需要保护的数据与其他的数据相隔离;使用授权的规则,分配用户权限;重要的数据加密存储。

(3) 数据的完整性。数据完整性包括数据的正确性、有效性和一致性。

(4) 并发控制。同一时刻会有多个用户存取数据,这时,需要对并发进行控制,保证数据的正确性。

4.2 数据库的安全威胁

数据库的安全威胁是客观存在的,但大多数的威胁是看不到的。为防患未然,应在威胁变成现实之前,对威胁有一个全面的认识。主要威胁有非法篡改、数据损坏和数据窃取:

(1) 非法篡改。从技术角度讲,非法篡改主要是由于数据库本身的漏洞、数据库系统配置不当、应用程序的漏洞等所引起的。非法用户可以通过这些漏洞访问并修改数据,破坏数据的完整性。从人为因素角度讲,应防止数据被不可信任的人的物理接触、防止黑客的社会工程式的攻击等。

(2) 数据损坏。数据的真正丢失是数据安全的最大威胁。硬件的损毁、计算机病毒的攻击等都会造成数据的损坏。为防止数据损坏,应定期备份数据。

(3) 数据窃取。数据窃取主要有工业间谍的窃取、对公司不满职工的窃取和即将离开职工的窃取。

4.3 数据库的备份和恢复

数据库系统崩溃会造成机构业务瘫痪,甚至造成企业重要数据的丢失。因此,在系统出现故障之后能把数据库恢复到原来的状态,这就需要数据库的备份与恢复技术:

(1) 数据库的备份。数据库备份的目的就是为了在数据库发生故障之后进行恢复。在进行数据库备份之前,首先要定制备份方案,主要从备份的内容、备份的技术、可行性、损失评估及费用评估等方面出发。然后,选用数据库备份方法,常用方法有冷备份、热备份和逻辑备份。为了提高备份性能,通常可采用升级数据库管理系统、使用更快的备份设备、备份到磁盘上、使用本地备份设备的方法。最后,还要确定备份的策略,这通常要取决于数据库的规模和用途。

(2) 数据库的恢复。当磁盘损坏或数据库崩溃,则要通过以前备份重新恢复数据库。恢复主要分为三种:纯以备份为基础的恢复、以备份和运行日志为基础的恢复和基于多备份的恢复。

5 应用程序的安全

冶金管理信息系统的应用程序主要是指工作在服务器端的脚本代码,主要包括 JSP、ASP、PHP 等。去除应用程序中的代码漏洞是提高安全必不可少的途径。

5.1 特殊字符的过滤

对用户提交的数据,如果不进行处理或者处理方法不当,往往会产生应用程序错误,甚至被非法访问。以一段 JSP 代码为例,以下是用户登陆的程序代码片断:


```
//接受提交的用户名
String name=request.getParameter("name");
//接受提交的密码
String psw=request.getParameter("password");
String sql="select * from user_info where name='"+name+"' and psw='"+psw+"'";
rs=stmt.executeQuery(sql); //执行该 sql 语句
if(rs.next()) //如果验证用户名和密码正确
..... //执行验证成功之后的代码
```

这里如果用户提交的用户名和密码均为:'or'a'='a'。实际的 sql 语句变为:select * from user_info where name="or 'a'='a' and psw=" or 'a'='a'。显然是恒真的,所以用户在不知道密码的情况下就能登陆,这样就可以进行非法操作。因此,我们通常要过滤特殊符号。

5.2 身份认证及加密

应用程序要根据不同的用户分配不同的权限,因此需要身份验证。身份验证主要包括是否是合法用户、用户的口令是否正确、用户是否合法登陆等内容。身份验证与信息加密也是交织在一起的。用户的口令是要通过加密存储的。为了防止暴力破解、拒绝服务攻击和非法访问,身份认证还应包括让用户输入的验证码。最后,应用程序还要为用户定制一定的安全策略。

5.3 客户端脚本程序的安全

客户端脚本虽然可减少服务器端的负担,但恶意

用户可以在本地修改程序,去除对数据安全性的验证,进行非法访问。因此,要尽量避免重要信息的客户端存取和验证。为了使应用程序性能提高的同时又兼顾安全,则要在客户端和服务端都有验证程序。

5.4 减少 Cookies 的使用

Cookies 是一种能够让网站服务器把少量数据储存在客户端的硬盘或内存,或是从客户端的硬盘读取数据的一种技术。由于 Cookies 存储在用户端,使用时应充分考虑安全性,避免重要信息存储到 Cookies 中,同时不要过多地使用 Cookies。

6 总结

冶金企业的管理信息系统绝大多数是基于 B/S 模式的应用,随着信息化程度的加深,网络安全问题会成为管理信息系统面临的主要问题。采用 B/S 模式管理信息系统的网络安全应主要从 Web 服务、数据服务、应用程序三方面考虑,从而使安全最大化,风险最小化。

参考文献

- 1 袁津生,吴晓农. 计算机网络安全基础. 北京:人民邮电出版社, 2002
- 2 李弄坤,张群,孟红蕊. 基于 B/S 的物资管理信息系统的设计及应用. 企业信息化技术, 2005, (3):15
- 3 徐君峰,李文华,王海军. WEB 编程中脚本漏洞的分析与防范. 网络安全技术与应用, 2005, (2):33

新疆钢铁工业发展的优势和制约因素探讨

郝经纬¹ 张汉东^{1,2} 陈 煜¹ 李士琦¹

(1 北京科技大学 2 新疆巴州人民政府)

摘 要:通过对新疆及其周边地区的矿产资源、能源资源条件、经济发展情况和对新疆地区钢铁工业的发展历史调研后指出,在新疆发展钢铁工业具有一定的优势,新疆钢铁工业的布局由于资源条件有待重新优化,新疆当前钢铁工业基础薄弱,建议采用新的流程以实现新疆钢铁工业发展的可持续性。

关键词:新疆 钢铁工业 优势 可持续发展

Discuss on the Predominance and Restriction of Development of Iron and Steel Industry in Sinkiang

Hao Jingwei¹ Zhang Handong^{1,2} Chen Yu¹ Li Shiqi¹

(1 University of Science and Technology Beijing 2 People's Government of Bazhou, Sinkiang Province)

Abstract: In this paper, the mineral resources, energy sources and economy development of Sinkiang and circumjacent region were introduced. The predominance of developing Iron and Steel industry in Sinkiang was showed. Through the development of Iron and Steel industry in Sinkiang in the history and recent years the layout of Iron and Steel industry in Sinkiang should be optimized under the limitation of resource was indicated. To make the Iron and Steel industry in Sinkiang sustainable we should adopt green metallurgical technology to rebuild the existent and new cycle economy technology to built new process at the same time.

Keywords: Sinkiang iron and steel industry predominance sustainable development

1 新疆自然环境概况^[1]

新疆维吾尔自治区位于我国西北边陲,面积 166 万 km²,约占全国的六分之一,是我国面积最大的省区。新疆东南面与甘肃、青海、西藏三省区相邻,从东北到西南与蒙古、俄罗斯、哈萨克斯坦、吉尔吉斯斯坦、塔吉克斯坦、阿富汗、巴基斯坦、印度等八国接壤,边境线 5600 km,在历史上是沟通东西方闻名于世的“丝绸之路”的要冲,现在是第二座“亚欧大陆桥”的必经之地,战略位置十分重要。

新疆现有 14 个地、州、市,88 个县(市),其中 33 个为边境县(市)。新疆生产建设兵团是新疆的重要组成部分,有 174 个团场。截止 2004 年底,新疆人口为 1963.11 万人。

新中国成立后,特别是改革开放以来,新疆经济社会发展取得了巨大成就。国民经济综合实力明显增强,2004 年全区实现国内生产总值 2200.15 亿元,人均国内生产总值 11199 元。

新疆基础设施建设取得较大成就,投资环境明显改善。二十多年来,累计投资 4879.75 亿元,建成一大

批重点基础设施项目。2004 年底,铁路营业里程 2998.5 km,公路通车里程 8.65 万 km,民航通航里程 11.18 万 km。

2 新疆钢铁工业的历史和现状^[2]

《新疆图志》一书中,已有汉唐时期新疆库车、若羌、都善产铁的记载。明朝铁铸钟鼎畅销内地,颇负盛名;清朝乾隆元年(公元 1765~1795 年),驻地官员在迪化(即今乌鲁木齐)东北 80 里的山中开矿冶铁,主要冶铸农具和锻制兵器。清乾隆年间,商人崔占元在水西沟(今吉木萨尔县)办铁厂,产品远销甘肃、内蒙一带。后因价格低廉、质地优良的俄国生铁输入,土法冶炼生产技术被淘汰。民众所需铁锅、铁钉等简单日用工业品,基本依靠进口或由内地供应,不少地区使用木犁耕地。

民国 32 年(1943 年),新疆省呈请重庆国民政府协助创办近代钢铁工业,重庆渝鑫钢铁厂公司经理到新疆考察 40 天后,向国民政府和新疆省政府呈文,简述了新疆发展钢铁工业的构思,厂址设在迪化水磨沟和妖魔山(今雅玛里克山),厂名定为“新疆金属冶制

厂”,计划用于钢铁生产和制造的机器设备30余吨运抵工地,后因战局纷乱,协议夭折。

新中国成立后不久,在中央重工业部和中共中央华东局、上海市委的支持下,用100亿(合现人民币100万元)购置上海益华钢铁厂、新铁昌机器厂的设备作为创建钢铁厂的基础,并动员该厂300余人来新疆建厂。1951年9月16日,新疆第一座钢铁联合企业——新疆八一钢铁总厂在乌鲁木齐屯河河畔破土动工建设。半年时间基本建成从采矿到压力加工的小型钢铁联合企业,于1952年4月25日冶炼出第一炉铁水,1952年4月27日冶炼出第一炉转炉钢水,1952年4月30日轧出第一根钢材,从而结束了新疆没有现代钢铁的历史,揭开了发展新疆现代化钢铁工业的序幕。

经过四十多年的建设,新疆钢铁工业有了较大的发展,到1992年底,新疆国有钢铁企业有:新疆八一钢铁总厂、和静钢铁厂、雅满苏铁矿、中外合资铁合金有限公司和冶金建设公司等,以上企业由新疆八一钢铁公司直接管理。乌鲁木齐第二钢铁厂、跃进钢铁厂、天龙钢铁厂、哈密钢铁厂、伊犁钢铁厂、乌鲁木齐耐火材料厂和天龙铁合金有限公司等属于地方钢铁企业,由各地州、生产建设部门领导。

到2004年底,新疆除了新疆八一钢铁公司这一国有钢铁龙头企业之外,地方的民营企业已有18家,而包括炼钢、轧钢、铸管、铁合金等其他小钢铁生产企业已有92家,年综合产铁能力达到210万t,钢282万t,其他钢铁制品35万t,固定资产原值58.92亿元,人均粗钢产量由1978年的7kg,增加到2004年的128kg;完成钢铁工业总产值118.80亿元,利税总额231068.2万元。新疆钢铁工业已占新疆工业总量的4.25%。

3 铁资源丰富

3.1 铁矿石资源^[3]

新疆铁矿资源具有分布广、类型全、远景大、富矿比例大(约占1/4左右)的特点。

截止2002年底,全区铁矿上表矿区数为61个。其中,中型规模为19个,小型规模为42个。累计探明储量7.38亿t,保有储量7.10亿t,探明储量居全国第14位。铁矿石以磁铁矿、菱铁矿为主。新疆铁矿资源分布广泛,相对集中。新疆的两大山系均有铁矿分布,以天山山系的铁矿点最多。从区域分布看,东天山的哈密地区、吐鲁番地区的铁矿产地最多,两地铁矿储量达4.6亿t。新疆地矿局1985年对全疆资源总量进行了预测,用主观概率法预测铁矿资源量为87.9亿t,用复杂非尔德法预测铁矿资源总量为77.7亿t,预测储量是50年来找到储量的10~11倍,说明新疆铁矿的找矿潜力还很大。

新疆矿业开发的基本思路是:立足于新疆铁矿资源,调动各方面积极性,多渠道筹措资金,新建年产300万t矿石生产规模,补充现有生产矿山消失的生产能力,增加发展矿源,实现矿石基本自给。2005~2010年期间形成“哈密—吐鲁番—阿勒泰铁三角+适度群采”的铁矿开发利用布局。

3.2 废钢资源

表1列举了新疆地区钢的表现积存量。可以看出,自1952年到1974年钢的表现积存量仅为66.2万t,到1989年为287.5万t,到2004年达到了1839.94万t。

按目前全疆产钢量233.44万t计算,到2014年,全疆的总积存量还将增加2334.4万t,达到近4174.34万t。社会上积累的废钢如果不能有效地及时消化、回收、再利用,将造成巨量污染,从长远发展看本地区的废钢资源是充足的。

表1 新疆地区钢的表现积存量(万t)

| 1952~1974年 | 1952~1989年 | 1952~2004年 |
|------------|------------|------------|
| 66.2 | 287.5 | 1839.94 |

3.3 周边资源^[4]

中亚五国深居亚洲内陆,具有独特的地形地貌:东北部为阿尔泰山,从西北向东南延伸;东部为天山山脉;东南部为帕米尔高原;北部为哈萨克丘陵;西部和西北部为里海低地。从成矿条件看,阿尔泰山山脉为有色金属矿带;哈萨克丘陵为煤炭的集中产地;里海低地为石油天然气的主产区,号称第二海湾。因此,中亚五国蕴藏着丰富的能源和矿产资源,特别是石油、天然气、有色金属和黑色金属资源。现已探明可采石油储量约为30亿~40亿t,地质储量百亿吨以上;探明天然气可采储量为10多万亿m³,地质储量为25万亿~30万亿m³以上。煤的储量很大。还蕴藏着丰富的铜、铅、锌、钨、铝、镉、钼、汞、铀、金、银等有色金属、稀有金属和贵金属以及铁、铬、锰等黑色金属。许多矿种储量在世界名列前茅。例如,哈萨克斯坦的锰和铬的储量占世界第三位,铁矿石储量占第八位,铀的储量占第一位。土库曼斯坦的天然气储量占世界第三位,乌兹别克斯坦的黄金储量占世界第四位。在非金属矿产资源中,该地区的钾盐和黄磷储量很大。

中亚各国加工工业薄弱,经济结构畸形,未能形成完整的国民经济体系,同时缺少能够带动该地区经济发展的中心城市和骨干企业。例如,哈萨克斯坦所产的煤炭、石油和金属矿大多被输送到属俄罗斯的乌拉尔重工业区和西伯利亚的各个新兴工业区。但哈萨克斯坦所需的工业品则有40%需要要从其他共和国输入,

乌兹别克斯坦 60% 的工业品和 50% 的商品需从外面购买,其他中亚国家也都大同小异。从资源和市场看,中亚地区都将成为新疆发展钢铁工业的潜在原料提供地和销售市场。

4 能源和水资源充沛

新疆煤炭资源丰富。煤炭资源总量约占全国煤炭资源总量的 34.8%,据全国第三次煤炭资源远景评价,预测 2000 m 以浅的煤炭资源量为 18182.3 亿 t,占全国预测量的 40.5%。

新疆 1999 年煤炭产量为 2778 万 t,2000 年为 2798.9 万 t。据专家预测,2010 年新疆煤炭需求量为 4000 万 t。如果能多渠道投融资,充分利用国内外“两个市场”,新疆煤炭资源开发利用前景是十分广阔的。

近年经地矿部门和石油部门对全区主要盆地油气资源量的预测,油气总资源量约占全国预测总量的三分之一,为全国第一。截至 2004 年已发现油气田 50 多个,累计探明石油地质储量 21 亿 t,天然气 2800 亿 m³。

新疆地表水资源年径流量为 882 亿 m³,全区总计地下水资源为 574.51 亿 m³/a,平原区地下水可采资源量为 252 亿 m³/a。全疆有冰川面积 23020 km²,冰川储量 21349 亿 m³,冰川年融水量 198.5 亿 m³。

全区有 100 多个湖泊,其中较大的湖泊有博斯腾湖,面积 972 km²(微咸);乌伦古湖,面积 736 km²(盐);赛里木湖,面积 454 km²(咸);艾比湖,面积 522 km²(盐)。按土地面积平均水资源短缺,然而按人均和单位 GDP 值平均地水资源量在国内居于前列。

5 市场需要

5.1 地区内部市场有限

随着国家扩大内需一系列政策的实施,中央进一步加快推进了自治区西部大开发战略的进程。固定资产投资高速增长,2003 年首次超过 1 千亿元,达到 1002.00 亿元;GDP 总值 1875 亿元;全国国民经济保持强劲增长势头,各项社会事业全面进步,呈现出速度和效益、生产和需求、经济和社会比较协调发展的良好局面。其中,固定资产投资对钢铁的需求决定了钢铁工业的快速发展。国家、自治区重点建设项目、基础设施项目的实施,进一步拉动了钢铁市场需求。新疆固定资产以每年 12%~15% 的速度增长,钢材需求以每年 10% 的速度增长,2003 年自治区固定资产投资超过 1000 亿元,2004 年达到 1700 亿元,2010 年将突破 9000 亿元,这些项目的实施,又形成了新的市场,也给钢铁企业发展注入了长效需求。

钢铁工业属基础产业,与国家宏观经济政策和宏观经济运行状况息息相关,固定资产投资、GDP 增长

是拉动钢材消费增长的主要动力。从图 1 显示的新疆钢材消费总量持续上涨的趋势来看,新疆钢铁生产和需求存在一定空间,并呈不断扩大的趋势。新疆目前每年消耗钢材 250 万~300 万 t(其中板材 40 万 t),到 2008 年估计将达到 350 万 t 以上。

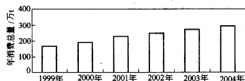


图1 历年新疆地区钢材消费总量

5.2 周边地区和国家需求

新疆地区与国内 3 省外国 8 国接壤有着较大的钢铁消费潜力,西北五省区消费需求预测见表 2,接壤各国的自然、经济状况见表 3。

从表 2 数据可以看出,在西北五省区中,建材的市场份额是最大的,而且在对未来四年的预测中,建材市场的份额也是非常大的,选择建材作为区外市场的突破口,是具备充分的市场潜力作为前提条件的。

表2 未来四年西北各省区钢材消费量预测(万 t)

| 省区 | 品种 | 2004年 | 2005年 | 2006年 | 2007年 |
|----|----|-------|-------|---------|---------|
| 陕西 | 建材 | 145 | 160 | 174 | 192 |
| | 总计 | 295 | 328 | 360 | 400 |
| 新疆 | 建材 | 160 | 172 | 185.76 | 138 |
| | 总计 | 267 | 290 | 315.76 | 342.62 |
| 甘肃 | 建材 | 108 | 114 | 122.5 | 132 |
| | 总计 | 210 | 225 | 244 | 265 |
| 宁夏 | 建材 | 25.5 | 28 | 30.5 | 33 |
| | 总计 | 49 | 54 | 60 | 66 |
| 青海 | 建材 | 29 | 36 | 37 | 35 |
| | 总计 | 55 | 67.5 | 71 | 70 |
| 总计 | | 876 | 964.5 | 1050.76 | 1143.62 |

表 3 表明与新疆接壤的 8 个国家,面积广阔,人口众多,除俄罗斯外都属于发展中国家,经济发展潜力大,也有很大的消费钢铁的潜力,都有可能成为新疆钢铁工业发展的潜在市场。

表3 新疆周边国家自然条件及经济发展情况

| 国家名称 | 面积/万 km ² | 人口/万 | GDP/亿美元 | 人均 GDP/美元 |
|--------|----------------------|------|---------|-----------|
| 蒙古国 | 156.65 | 241 | 10 | 416 |
| 哈萨克斯坦 | 271.73 | 1747 | 57.65 | 3300 |
| 吉尔吉斯斯坦 | 19.85 | 467 | 19.89 | 426 |
| 塔吉克斯坦 | 14.32 | 590 | 64.9 | 1100 |

续表 3

| 国家名称 | 面积/万 km ² | 人口/万 | GDP/亿美元 | 人均 GDP/美元 |
|------|----------------------|--------|---------|-----------|
| 阿富汗 | 65.23 | 2150 | 43 | 200 |
| 俄罗斯 | 1707.54 | 14614 | 5992 | 4100 |
| 巴基斯坦 | 79.6 | 13058 | 561.19 | 429 |
| 印度 | 300 | 102700 | 4598 | 450 |

6 工业布局设想

为了合理布局,必须掌握工业布局的各种因素,主要有:

(1) 资源和自然条件。包括各种矿产资源、燃料资源、动力资源、水资源、土地资源,以及气候、地形、地质和地理位置等。

(2) 地区经济条件。包括地区工业发展水平、经济发展水平、现有经济结构特征、动力供应、交通运输、邮电通讯和其他基础结构水平。

钢铁工业属于资源型工业,在生产中需要消耗大量的化石燃料和铁资源,因此,大中型钢铁联合企业的选址首先要考虑资源条件,传统的选址方式为移煤就铁、移铁就煤和沿海型或沿边型,但对于一个地区的钢铁工业的发展从可持续性上考虑就应该对该地区钢铁企业的资源进行一个合理的配置,在现代优化方法中“覆盖”技术是成功解决类似问题的一种规划方法^[5],它最早应用于军事中以确定防御目标及导弹射程和威力,如何最经济地布置导弹发射位置以达到有效打击目标的目的等类似的问题^[6]。

对于现有的钢铁联合生产企业,现在生产中所选择的资源承载了历史原因和当地的经济条件,从区域可持续发展角度考虑不一定是最佳选择。例如,现今新疆最大的钢铁联合企业八一钢铁公司,其铁矿资源主要来源于哈密的雅满苏铁矿,但从长远发展来看,在

选择铁矿资源时应综合考虑铁矿石的品位、储量、运费等条件,运用“覆盖”技术分析得出最应该选择的铁矿为都善尖山铁矿、和静查岗诺尔铁矿、新源式可布台铁矿和富蕴蒙库铁矿,可以对不同的铁矿在不同的时期进行不同的策略,在 market 情况好的时候可以对四个铁矿进行开采,待到钢铁市场不好竞争激烈时就可以缩小采矿的范围以节约矿石的采购成本,形成较好的竞争优势。同样对于其他资源和该区域的其他钢厂也应该采用“覆盖”技术,优化该区域的资源以保证该区域钢铁工业发展的可持续性。

7 结论

(1) 新疆地区及与其接壤的周边地区和国家面积广阔、人口众多,经济发展处于上升阶段,对钢铁产品的需求有很大潜力;

(2) 新疆地区及与其接壤的周边地区和国家铁资源、能源充沛,有发展钢铁工业的先天条件,但由于经济发展欠缺很多资源还有待开发;

(3) 对于新疆已形成的钢铁工业局面有待从整体布局上以资源为约束进行重新优化调整。

参考文献

- 袁英. 2002 年新疆固定资产投资概况分析. 区域经济, 2003, 6, 54~56
- 楼辉映. 新疆钢铁经济地理. 新疆大学出版社, 1993
- 新疆维吾尔自治区国土资源厅. 2003 年新疆维吾尔自治区国土资源公报. 2004 年 5 月
- 新疆维吾尔自治区国土资源厅. 新疆及中亚五国主要矿产资源禀赋概况. 2004
- 李士琦, 高俊山, 王政. 冶金系统工程. 北京: 冶金工业出版社, 1991
- 李彦君, 顾基发, 汪寿阳. 火力分配的最优划分与投掷点的全局优化. 系统工程理论与实践, 1994, (2): 7~13

石灰石最佳煅烧条件的研究

孟金霞 陈伟庆

(北京科技大学)

摘要: 将3种石灰石在不同煅烧温度和煅烧时间的条件下进行煅烧。通过测定石灰的活性度、强度、体积密度和气孔率,确定了石灰石的最佳煅烧条件是1000℃和120 min。

关键词: 石灰 活性度 煅烧

Investigation on the Best Calcination Conditions of Limestone

Meng Jinxia Chen Weiqing

(University of Science and Technology Beijing)

Abstract: The calcination conditions of limestones are investigated in this paper. Three kind of limestones are calcined with different temperature and time. Results show that the best calcination conditions of limestones are 1000℃ and 120 min through the measurement of the activity, intensity, volume density and pore ratio of lime.

Keywords: lime activity calcination

1 引言

随着钢铁工业的发展,钢渣的排放量将逐年增多。转炉炉渣中的游离氧化钙含量较高,用于铺路和做水泥的转炉炉渣中游离氧化钙含量要求小于3%^[1,2],因此需要长时间的陈化,影响了炉渣的利用。为了让炉渣得以有效的利用,需提高石灰的质量,以降低转炉渣中游离氧化钙含量。炼钢石灰一般应具有下列的特性:有效氧化钙高、活性度高、强度高、体积密度小、气孔率高。本项工作对3种石灰石进行了最佳煅烧条件的研究。

2 实验方法

2.1 石灰的煅烧实验

石灰煅烧实验在箱式SiC加热炉中进行,用双铂铑热电偶测温。分别称取300~400 g的10~30 mm的石灰石试样,放入刚玉坩埚中,置于电阻炉内加热到预定温度,保温一定时间;然后将煅烧好的试样取出放入干燥器中。煅烧温度分别为900℃、1000℃、1100℃和1200℃,保温时间分别为30 min、60 min、120 min、180 min和240 min。

2.2 石灰活性度的测定

采用粗颗粒滴定法测定生石灰活性度。将一定粒

度(1~5 mm)的生石灰溶于水,以生石灰的水化反应速度表示其活性度。生石灰的水化反应为:



选取一定粒度、一定重量煅烧好的石灰试样,倒入装有蒸馏水的3000 mL烧杯中,搅拌,同时用浓度为4 mol/L的盐酸溶液进行中和,用酚酞做指示剂。在中和过程中始终保持溶液呈微粉色,记录第10 min时所用4 mol/L盐酸的毫升数,这一数值即为此试样的活性度。

2.3 石灰强度的测定

在煅烧好的试样中,取直径在30 mm且形状规则的石灰块进行实验,记下其压碎时的荷重值(kg)。每种试样测3~5次,求其平均值作为该试样的强度(kg)。

2.4 石灰体积密度和气孔率的测定

石灰体积密度和气孔率的测定按照《中华人民共和国国家标准》中《致密性耐火制品体积密度、显气孔率和真气孔率试验方法》进行,实验浸液为煤油,密度为0.8 g/cm³。

按照国标GB/T 2997—2000的检验方法,石灰体积密度与气孔率的计算公式如下:

$$\text{显气孔率} = \frac{m_3 - m_1}{m_3 - m_2} \times 100\%$$

$$\text{体积密度} = \frac{m_1 D_c}{m_3 - m_2}$$

式中 m_1 ——干燥试样的质量, g;
 m_2 ——饱和试样的表现质量, g;
 m_3 ——饱和试样在空气中的质量, g;
 D_c ——实验温度下浸液液体的密度, g/cm³。

2.5 石灰石试样晶粒大小的检测

在偏光显微镜下观察石灰石试样的薄片, 检测 100 个晶粒得到试样平均晶粒尺寸。

3 实验结果

3.1 石灰石试样的晶粒尺寸

在某钢厂取到 A、B、C 3 种石灰石, 由偏光显微镜观察得到如下结果:

(1) 3 种石灰石中 90% 以上都是小晶粒结构, 平均尺寸在 0.01 mm 左右。

(2) 3 种石灰石中均有少量较大的晶粒 (不足 10%), 尺寸在 0.1~0.3 mm 之间, 但石灰石 A 中还可以见到个别 1 mm 以上的大晶粒。

3.2 煅烧温度对石灰物性的影响

当保温时间为 120 min 时, 石灰石在不同温度下进行煅烧, 并对所得的试样进行活性度、体积密度、气孔率和强度的测定, 结果如图 1~图 4 所示。

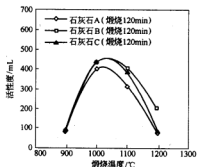


图1 石灰活性度与煅烧温度的关系

由图1可知: (1) 当保温时间 120 min、煅烧温度低于 1000℃ 时, 3 种石灰石煅烧所得石灰的活性度都随温度的上升而显著增大; (2) 当温度升高到 1000℃ 时, 3 种石灰的活性度达到最大值; (3) 待出现最大活性度后, 石灰的活性度又逐渐随温度升高而明显下降。

由图2可知: (1) 当保温时间 120 min、煅烧温度低于 1000℃ 时, 3 种石灰石煅烧所得石灰的强度都

温度的上升而显著减小; (2) 当温度升高到 1000℃ 时, 3 种石灰的强度达到最小值; (3) 待出现最小值后, 石灰的强度又逐渐随温度升高而上升。

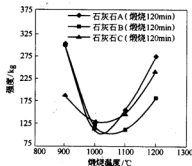


图2 石灰强度与煅烧温度的关系

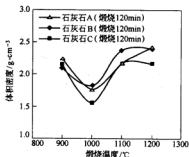


图3 石灰体积密度与煅烧温度的关系

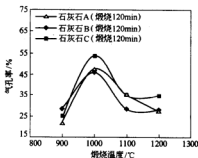


图4 石灰气孔率与煅烧温度的关系

由图3可知: (1) 当保温时间 120 min、煅烧温度低于 1000℃ 时, 3 种石灰石煅烧所得石灰的体积密度都随温度的上升而显著减小; (2) 当温度升高到 1000℃ 时, 3 种石灰的体积密度达到最小值; (3) 待出现最小体积密度后, 3 种生石的体积密度又逐渐随温度升高而明显增加; (4) 当温度升高到 1100℃ 时, 石灰 B 和 C 的体积密度逐渐趋于稳定, 而石灰 A 的体积密度继续增加。

由图4可知:(1)当保温时间120 min、煅烧温度低于1000℃时,3种石灰石煅烧所得石灰的气孔率都随温度的上升而显著增加;(2)当温度升高到1000℃时,3种石灰的气孔率达到最大值;(3)待出现最大气孔率后,3种石灰的气孔率又逐渐随温度升高而明显下降;(4)当温度升高到1100℃时,石灰B和C的气孔率逐渐趋于稳定,而石灰A的气孔率继续减小。

3.3 煅烧时间对石灰物性的影响

当煅烧温度为1000℃时,3种石灰石在不同保温时间下进行煅烧,并对所得的试样进行活性度、强度、体积密度和气孔率的测定,结果如图5~图8所示。

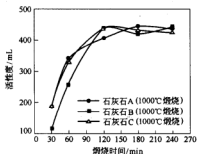


图5 石灰活性度与保温时间的关系

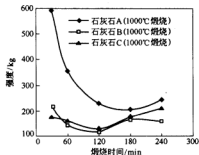


图6 石灰强度与保温时间的关系

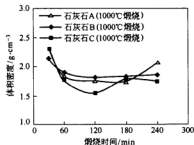


图7 体积密度与保温时间的曲线

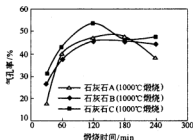


图8 石灰气孔率与保温时间的关系

由图5可知:(1)当煅烧温度为1000℃、煅烧时间低于120 min时,3种石灰石煅烧所得石灰的活性度都随煅烧时间的延长而显著提高;(2)当煅烧时间达到120 min,石灰B和C的活性度达到最大值(而石灰A最大值在180 min);(3)达到最大值后,随煅烧时间延长,石灰的活性度略有下降,但不很明显。

由图6可知:(1)当煅烧温度为1000℃、煅烧时间低于120 min时,3种石灰石煅烧所得石灰的强度都随煅烧时间的延长而减小;(2)当煅烧时间达到120 min,石灰B和C的强度达到最小值(而石灰A最小值在180 min);(3)达到最小值后,随煅烧时间延长,石灰的强度开始上升。

由图7可知:(1)当煅烧温度为1000℃、保温时间低于60 min时,3种石灰石煅烧所得石灰的体积密度都随温度的上升而显著降低;(2)当保温时间增加到120 min时,石灰A、B、C的体积密度均达到最小值;(3)待出现最小体积密度后,石灰B和石灰C的体积密度逐渐趋于稳定;(4)当保温时间增加到180 min时,石灰A的体积密度随保温时间的增加而增加。

由图8可知:(1)当煅烧温度为1000℃、保温时间低于120 min时,3种石灰石煅烧所得石灰的气孔率都随温度的上升而显著增大;(2)当保温时间为120 min时,石灰B和C的气孔率达到最大值,而石灰A的气孔率最大值在120~180 min之间;(3)当保温时间达到180 min时,石灰B和C的气孔率逐渐趋于稳定,而石灰A的气孔率继续减小。

4 实验结果的分析与讨论

4.1 煅烧温度和保温时间的影响

石灰煅烧过程是一个比较复杂的物理化学过程,化学反应方程式为 $\text{CaCO}_3(\text{s}) \xrightarrow{\text{CaO}(\text{s}) + \text{CO}_2(\text{g})}$, 此反应为吸热反应。

石灰石分解反应的过程为:首先是 CaCO_3 的分解,同时伴随着 CaO 的再结晶和晶体生长,热量传输

影响这两个过程的进行。当煅烧温度偏低时,温度梯度小,热量向中心的传输速度慢;在这种情况下,如果保温时间短,中心不易达到 CaCO_3 的分解温度,因而出现未烧透现象,一般称作生烧,此时活性度较低。而当温度较高时,温度梯度大,中心易达到较高温度, CaCO_3 迅速分解;但是 CaO 的再结晶和晶体的生长速度也较快。在这种情况下,如恒温时间过长,易形成 CaO 的晶粒过大,导致石灰的活性度降低。其次是当分解反应发生时,由于有 CO_2 气体产生, CaO 晶体会形成疏松结构,并保留着多晶结构。此时晶体发育不完全、存在着大量的缺陷,使得石灰的活性增加。但是随着保温时间的延长或煅烧温度的进一步提高,晶体会慢慢发育完全,活性石灰向非活性石灰转化,从而降低石灰的活性^[3]。

分析上述实验结果,在保温时间为 120 min 时,石灰石在 900℃ 煅烧温度下由于刚刚开始分解且速度慢而不能完全分解,故石灰的体积密度较大、气孔率小、活性度较低、强度较大。随着煅烧温度的上升,石灰石的分解速率快速增加,石灰的体积密度减小、强度也减小,气孔率和活性度呈现出显著增大的趋势。当煅烧温度提高到 1000℃ 时,石灰的活性度出现最大值。当温度过高时,则会使石灰发生过烧,出现重结晶现象,使石灰的体积密度增加,气孔率和活性度下降,同时强度上升^[4]。

4.2 石灰石晶粒尺寸的影响

在石灰煅烧过程中,当温度升到石灰的分解温度时,由于石灰石晶界上存在的缺陷较多, CaCO_3 的分解反应首先在晶界进行。这就使晶粒较小的石灰石能够

在短时间内完成从 CaCO_3 到 CaO 的转变,其最佳煅烧时间较短,而晶粒较大的石灰石最佳煅烧时间较长。由于以上原因,石灰石 A 的最佳煅烧时间(180 min)比石灰石 B 和石灰石 C 的最佳煅烧时间(120 min)长。

5 结论

(1) 在保温时间为 120 min 的条件下,煅烧温度为 1000℃ 时,石灰 A、B、C 的活性度均达到最高、体积密度最小、气孔率最大。因此,3 种石灰石的最佳煅烧温度均为 1000℃。

(2) 在煅烧温度为 1000℃ 的条件下,保温时间为 120 min 时,石灰 B、C 的活性度达到最大值,气孔率也出现相应的最大值,体积密度为最小值。因此,石灰石 B、C 的最佳煅烧时间为 120 min。而石灰石 A 的最佳煅烧时间为 180 min。

(3) 3 种石灰石 90% 以上都是小晶粒,平均晶粒尺寸在 0.01 mm 左右。石灰 A 中有少数尺寸在 1 mm 以上的大晶粒,正是这些大晶粒的存在使石灰石 A 的最佳煅烧时间延长(180 min)。

参考文献

- 1 段峰. 钢渣在道路基层建设中的应用. 引进与咨询, 2001, (1): 54~58
- 2 张云莲, 李启令, 陈志源. 钢渣作水泥基材料掺和料的相关问题. 机械工程材料, 2004, 28(5): 38~40
- 3 冯小平, 张正文, 田华峰, 周晓东. 活性石灰的煅烧工艺研究. 国外建材科技, 2003, 24(5): 6~10
- 4 鲁芳臣. 邢钢冶金石灰性能. 河北理工学院学报, 1999, 21(3): 10~14

红柱石合成莫来石结构的研究

宋文¹ 康华荣² 张玲³ 孙加林¹ 王福明¹

(1 北京科技大学 2 巩义市中原耐火材料有限公司 3 鞍山科技大学)

摘 要: 以红柱石为主要原料,在 1600℃ 下烧成,研究红柱石合成莫来石的结构及性能。研究表明:烧成红柱石具有良好的抗热震稳定性,高温蠕变率低,重烧线变化极小,荷重软化点高,具有优异的高温性能。莫来石的合成是从表面颗粒边缘开始的,莫来石集合体仍保留原红柱石颗粒轮廓形状,玻璃相位于晶体间隙。

关键词: 红柱石 莫来石

Study on the Structure of Synthetic Mullite by Andalusite

Song Wen¹ Kang Huarong² Zhang Ling³ Sun Jialin¹ Wang Fuming¹

(1 University of Science and Technology Beijing 2 Gongyi City Zhongyuan Refractory Co., Ltd.
3 University of Science and Technology Anshan)

Abstract: This paper studies the property and structure of synthetic mullite, sintered mainly from andalusite at 1600℃. The results show sintering andalusite has good properties at high temperature such as good resistance to thermal shock, low elevated temperature creep, little linear change on reheating and high refractoriness under load. Synthetic mullite grew from the edge of the grain, which still remains andalusite grain shape, while glass phase lies in the gap among crystals.

Keywords: andalusite mullite

1 引言

莫来石为铝的硅酸盐矿物,具有耐火度高、抗热震性好、抗化学侵蚀、抗蠕变、荷重软化温度高、体积稳定性好、电绝缘性强等性质,是理想的高级耐火材料,被广泛应用于冶金、玻璃、陶瓷、化学、电力、国防、燃气和水泥等工业^[1]。然而世界上尚未发现具有经济价值的天然莫来石矿,因此英、美等一些国家就从容易得到的矿物(如高岭石、叶蜡石、绿帘石、红柱石等)来人工合成莫来石,我国也有科学工作者应用不同原料进行过研制,但多以用矾土等原料添加“三石”(硅线石、红柱石、蓝晶石)为主^[2]。红柱石($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$)是天然的优质耐火矿物,在高温条件下不可逆地分解为莫来石($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)和熔体 SiO_2 ,体积变化小,因而采用红柱石合成莫来石在工艺上要求简单。但有关红柱石合成莫来石的机理和结构还少有人研究,鉴于此,本试验采用红柱石精矿为主要原料,进行了合成莫来石的研究。

2 试验方法

2.1 试验原料

本试验采用红柱石矿为主要原料,红柱石矿选用

南非红柱石,其主要矿物为红柱石,含少量石英质矿物等杂质,其化学组成见表 1。

表 1 原料化学成分(%)

| 原 料 | Al_2O_3 | SiO_2 | Fe_2O_3 | TiO_2 | CaO | MgO | K_2O | Na_2O |
|------|-------------------------|----------------|-------------------------|----------------|--------------|--------------|----------------------|-----------------------|
| 红柱石 | 57.76 | 38.24 | 0.80 | 0.08 | 0.07 | 0.08 | 0.26 | 0.27 |
| 结合黏土 | 37.60 | 48.13 | 0.63 | 0.43 | 0.56 | 0.34 | 0.75 | 0.12 |

2.2 试验方法

将原料按表 2 配方进行配比,混合均匀后机压成形,在 1600℃ × 4 h 烧成制度下烧成。烧成试样进行烧成线变化、荷重软化温度、重烧线变化率、高温蠕变率、热震稳定性等各项高温性能测试和显微结构分析。

表 2 粒度及组成

| 成 分 | 红 柱 石 | | | 混合胶黏剂 | 结合黏土 |
|------|--------|--------|----------|-------|------|
| | 3~1 mm | 1~0 mm | 0.074 mm | | |
| 组成/% | 43 | 15 | 29 | 8 | 5 |

3 结果与讨论

烧结试样性能见表 3。

表3 烧结试样性能

| 烧成线变化率/% | 耐压强度/MPa | 显气孔率/% | 体积密度/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ | 荷重软化点/ $^{\circ}\text{C}$ | 重烧线变化率/% (1500 $^{\circ}\text{C}$ ×2 h) | 高温蠕变率/% (1500 $^{\circ}\text{C}$ ×50 h, 0.2 MPa) | 热震稳定性/次 |
|----------|----------|--------|-------------------------------------|---------------------------|--|---|---------|
| +0.8 | 83.8 | 15.4 | 2.52 | >1700 | +0.0 | -0.22 | 13 |

据文献,由特级焦宝石、电熔莫来石为骨料,化学组成与本试样相仿的低蠕变黏土砖荷重软化温度不超过1500 $^{\circ}\text{C}$ ^[3],而低蠕变硅线石制品的高温蠕变率(1400 $^{\circ}\text{C}$ ×50 h, 0.2 MPa)为0.4%^[4]。本试验以红柱石为主要原料的烧成红柱石制品具有良好的抗热震稳定性、高温蠕变率低、荷重软化点高等良好的高温性能。

图1为红柱石基质部分的SEM照片。该视域显微结构特征是由红柱石反应生成莫来石,在莫来石晶内、晶间都可见到微米级的封闭气孔。这些细微空隙使得由于热胀冷缩在耐火材料内部产生的应力得到释放,从而提高材料的耐热冲击性,使制品具有良好的抗热震稳定性。烧结试样的偏光岩相照片见图2~图6。

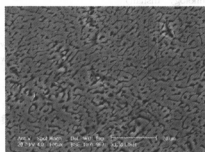


图1 红柱石基质部分的SEM照片

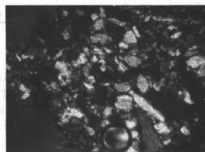


图2 基质中的莫来石集合体(正交偏光 200 倍)

从图2~图6可以看出,基质中少量玻璃相分布均匀;骨料中的莫来石晶间或裂纹处有少许玻璃相,在骨料中分布不均匀;骨料与基质结合紧密,气孔率低,硬度大。莫来石呈束状集合体,单晶体为柱状或短柱状,结晶具有方向性,平行于原红柱石的晶面,骨料莫来石

化后,呈条柱状,仍保持原红柱石的轮廓,为集合体,并有垂直于莫来石延长方向的裂纹。

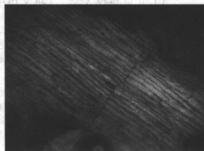


图3 骨料莫来石化(正交偏光 400 倍)

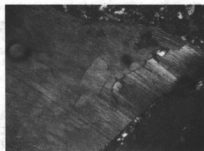


图4 骨料颗粒边缘(正交偏光 200 倍)

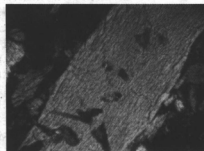


图5 骨料颗粒边缘莫来石晶体比内部晶体结晶粗大(正交偏光 400 倍)

在骨料的边缘莫来石晶体比大块骨料中间部分稍大,中心部位莫来石晶体呈细柱状集合体,内部仍为红柱石假相。边缘部分莫来石晶体呈较粗壮的柱状晶;

基质中的莫来石由于由中小颗粒或细粉的红柱石转化而来,晶体呈短柱状,并有一定程度的结晶长大,集合体大小相对较均匀。

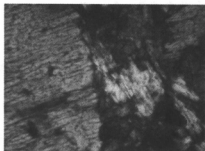


图6 骨料与基质结合紧密
(左侧为骨料,正交偏光 800 倍)

通过对红柱石砖岩相的分析可得,红柱石的分解从表面颗粒边缘开始,从晶体外缘、颗粒表面逐渐向晶体内部推进,直至完全莫来石化。在此过程中,红柱石的外形轮廓,边缘越来越不清晰,莫来石柱状晶体越来越发育完善。新生成的莫来石结晶受红柱石的影响,具有方向性,它平行于原红柱石晶面,莫来石集合体仍

保留原红柱石颗粒轮廓形状,此红柱石颗粒形状(即红柱石母盐假象)逐渐消除,柱状莫来石交错分布形成了特殊的网络结构。红柱石分解后,新生的 SiO_2 玻璃相覆盖在晶体界面上,之后逐渐进入晶体间隙。

4 结论

烧成红柱石具有良好的抗热震稳定性,高温蠕变率低,重烧线变化极小,荷重软化点高,具有优异的高温性能。初始莫来石化是从表面颗粒边缘开始的,逐渐向晶体内部推进。新生成的莫来石结晶具有方向性,平行于原红柱石晶面,莫来石集合体仍保留原红柱石颗粒轮廓形状,此红柱石颗粒形状逐渐消除,柱状莫来石交错分布。玻璃相覆盖在晶体界面上,之后逐渐进入晶体间隙。

参考文献

- 1 倪文,陈娜娜,赵万智,等. 莫来石的工艺矿物学特性及应用. 地质与勘探,1994,(30):26-33
- 2 林彬蔚,等. 蓝晶石、红柱石、硅线石. 北京:冶金工业出版社,2003
- 3 魏小英. 高炉热风炉用低蠕变粘土砖的研制及生产. 四川冶金,2004,(2):28-29
- 4 吕建江. 低蠕变硅线石制品的开发. 耐火材料,2003,(4):248